



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA  
PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE**

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COPOLIMERI ACRILICI  
PER LO SVILUPPO DI UN SISTEMA CONCIANTE  
ECOSOSTENIBILE**

***Relatore:** Prof. Ing. Michele Modesti*

***Correlatori:** Dott. Ing. Alessandra Lorenzetti*

*Dott. Giancarlo Lovato*

***Laureando:** Jacopo Framarin*

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b>	1
<b>CAPITOLO 1: Chimica e Tecnologia del Cuoio</b>	3
1.1 Morfologia della pelle	3
1.1.1 Epidermide	3
1.1.2 Derma	4
1.1.3 Tessuto sottocutaneo	5
1.2 Il collagene e le sue caratteristiche principali	5
1.2.1 Punto Isoelettrico	7
1.2.2 Temperatura di contrazione (o di gelatinizzazione)	8
1.3 Processo di lavorazione: dalla pelle al cuoio	8
<b>CAPITOLO 2: Processi di concia</b>	11
2.1 Concia inorganica	12
2.1.1 Pickel	11
2.1.2 Concia al cromo	12
2.2 Concia con prodotti organici	15
2.2.1 Concia con tannini vegetali	15
2.2.2 Concia alle aldeidi	16
2.3 Concia con copolimeri acrilici	18
<b>CAPITOLO 3: Sintesi di polimeri e copolimeri concianti</b>	21
3.1 Materiali	21
3.2 Sintesi omopolimero dell'Acido Acrilico	23
3.3 Sintesi omopolimero dell'Aldeide Cinnamica	23
3.3.1 Sintesi Policinnamaldeide in soluzione acquosa	24
3.3.2 Sintesi Policinnamaldeide in sospensione	24
3.3.3 Sintesi Policinnamaldeide in massa	25
3.3.4 Sintesi Policinnamaldeide in DMSO	25

3.4 Sintesi copolimero Acido Acrilico/Aldeide Cinnamica	26
3.4.1 Sintesi XCN1A	27
3.4.2 Sintesi XCN1B	28
3.4.3 Sintesi XCN2A	28
3.4.4 Sintesi XCN2B	29
3.4.5 Sintesi XCN2C	29
3.4.6 Sintesi XCN3B	30
3.5 Ossidazione del gruppo aldeidico	31
3.5.1 Prova di ossidazione dell'Aldeide cinnamica	31
3.5.2 Prova di ossidazione dell'Esanale	37
<b>CAPITOLO 4: Caratterizzazione del copolimero</b>	<b>41</b>
4.1 Cromatografia di permeazione su gel (GPC)	41
4.1.1 Determinazione dei pesi molecolari del copolimero	42
4.1.2 Determinazione dei pesi molecolari delle sintesi di Policinnamaldeide	47
4.2 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone	48
4.2.1 Analisi dei copolimeri mediante H-NMR	50
4.3 Analisi Termogravimetrica (TGA) e Spettroscopia FT-IR	54
4.3.1 Confronto tra Poli(Acido Acrilico) e copolimero	56
<b>CAPITOLO 5: Applicazione del copolimero nella concia</b>	<b>65</b>
5.1 Apparecchiature	65
5.2 Prove di concia	67
<b>CONCLUSIONI</b>	<b>71</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b>	<b>73</b>

# Introduzione

Il settore conciario soffre ormai da tempo di un endemico impatto ambientale negativo a causa della presenza di cloruri, solfati e cromo nelle acque di scarico delle concerie. Scopo di questo lavoro è lo sviluppo di un nuovo sistema di concia ecologica alternativa, eseguita con agenti polimerici a base acrilica ad elevata compatibilità ambientale che consentirebbe l'eliminazione delle sostanze tossiche dalle acque reflue. Esso contiene, legate ad una matrice acrilica, molecole di aldeide che mediante una reazione di addizione nucleofila reagiscono con le ammine libere di alcuni amminoacidi presenti nelle catene polipeptidiche della pelle. Attualmente, infatti, fra le alternative al cromo, si sfrutta la glutaraldeide come agente conciante ausiliario, per le caratteristiche positive che è in grado di conferire al prodotto finito. Dal momento che risulta dimostrata la capacità di reticolazione dell'aldeide, il polimero che si intende produrre prevede la reazione fra acido acrilico, base della catena acrilica, e l'aldeide cinnamica, scelta a causa della sua non tossicità e del suo uso nel campo alimentare. Lo studio realizzato in questa tesi si occupa principalmente della sintesi del copolimero e della sua caratterizzazione mediante tecniche GPC in riferimento alla valutazione dei pesi molecolari, spettroscopia FT-IR, spettroscopia NMR e analisi termogravimetrica per l'analisi relativa all'effettiva formazione e composizione del copolimero. I prodotti sintetizzati sono stati in seguito utilizzati sulla pelle valutando la loro capacità conciante.

Uno tra i principali vantaggi di questo approccio è di ottenere pellame esente dal cromo, a più alta qualità e con maggiore durata di vita, incrementando le resistenze alla lavabilità, all'usura e aumentando l'elasticità delle pelli.

L'assenza di cromo nei pellami comporterà inoltre un effetto positivo sulla salute dei lavoratori del comparto pelle e cuoio, sull'ambiente e anche sugli utilizzatori finali dei pellami, non più a contatto con prodotti finiti (divani, sedili, guanti, scarpe, abbigliamento, ecc) contenenti Cromo trivalente e Cromo esavalente. Infine, sarà reso più facile il riciclo completo dei residui di lavorazione del pellame (smerigliature, rasature, rifilature, ecc) e dei prodotti a fine vita (sedie, divani, abbigliamento, calzature, ecc), attualmente destinati praticamente al 100% al conferimento in discarica; tale riciclo determinerà la produzione di gelatine, idrolizzati proteici, cuoio rigenerato o la produzione di energia tramite termovalorizzatori termici senza la possibilità che si sviluppi Cromo esavalente nocivo, tossico e cancerogeno.



# Capitolo 1

## Chimica e Tecnologia del Cuoio

Il termine cuoio indica la pelle che, dopo aver subito numerosi trattamenti fisici, chimici e meccanici, diventa un materiale imputrescibile che bene si presta ad essere utilizzato dall'industria manifatturiera per ottenere calzature, pelletteria, abbigliamento, arredamento, accessori per auto, articoli tecnici, etc. Il cuoio viene ottenuto per lo più da pelli comuni di animali da macello (bovini, suini, ovini, caprini, ecc) che rappresentano un sottoprodotto pregiato dell'industria alimentare, dotato di un considerevole valore commerciale.

### 1.1 Morfologia della pelle

La pelle è un materiale eterogeneo, formato dalla sovrapposizione di diversi strati aventi come scopi fondamentali la protezione degli organi interni e l'adempimento di importanti funzioni fisiologiche.

Dal punto di vista meccanico, rivela un comportamento tipicamente viscoelastico, mentre sotto il profilo chimico, i suoi componenti evidenziano una reattività molto bassa rispetto ad altre parti del corpo.

Le pelli dei mammiferi sono essenzialmente uguali per quanto riguarda la loro costituzione istologica e nella loro sezione trasversale si possono distinguere tre strati principali: epidermide, derma e strato sottocutaneo. Dal punto di vista della composizione chimica una pelle bovina è costituita in media dal 64% di acqua, il 33% di proteine, il 2% di grassi, lo 0,5% di sostanze minerali e lo 0,5% di altre sostanze.

#### 1.1.1 Epidermide

In una pelle bovina rappresenta circa l'uno per cento del suo spessore, è la parte più esterna della pelle e durante la sua trasformazione in cuoio, ad eccezione della lavorazione di pelli per pellicceria, viene eliminata nel calcinaio con tutti i suoi annessi (peli, follicoli, ghiandole sebacee e Sudoripare, etc).

L'epidermide appare come uno strato omogeneo, anche se ad un'analisi microscopica si rivela costituita da cinque strati di cellule sovrapposti:

- *Strato corneo* (più esterno), è formato da vari strati di cellule appiattite, senza nucleo, costituite da lamelle di cheratina delimitate da una membrana plasmatica

molto ispessita. Queste lamelle sono strettamente stipate tra loro nello strato profondo, mentre si allontanano e desquamano nello strato superficiale;

- *Strato lucido*, è formato da vari strati di cellule prive di nucleo, di forma schiacciata e compatte. Esse contengono una sostanza oleosa detta eledina;
- *Strato granuloso*, è formato da cellule appiattite disposte in pochi strati che contengono nel loro citoplasma granuli di cheratolina che partecipano al processo di formazione della cheratina. I nuclei di queste cellule presentano segni di alterazione involutive;
- *Strato spinoso*, è costituito da cellule disposte in più strati dove quelle appartenenti agli strati più esterni assumono una forma appiattita;
- *Strato di Malpighi* (più interno), è composto da numerosi strati di cellule dei quali il più profondo, a diretto contatto con la membrana ialina del derma, è detto strato basale o germinativo. Questo strato è costituito da cellule complete di forma cilindrica che originano tutte le altre cellule dell'epidermide.

Sia l'epidermide che il pelo sono costituiti soprattutto da cheratina  $R - CH_2 - S - S - R - CH_2$ , una proteina caratterizzata dalla presenza di residui cistinici e quindi legami disolfuro tra catene proteiche adiacenti. Questa particolare struttura conferisce alla cheratina una grande resistenza all'attacco proteolitico e chimico da acidi e basi diluiti, mentre la rende molto facilmente attaccabile dalle sostanze ad azione riducente.

A livello della separazione tra epidermide e derma si trova la membrana ialina che viene messa a nudo nelle operazioni di calcinaio e caratterizza, con la disposizione delle papille tattili e dei canali dei peli, la grana del fiore. Il disegno della grana del fiore è caratteristico per ogni specie animale e quindi consente di risalire alla specie animale dalla quale il cuoio è stato ottenuto.

### 1.1.2 *Derma*

In una pelle bovina rappresenta circa l'ottantacinque per cento del suo spessore. Si trova sotto l'epidermide ed è lo strato della pelle che ad opera del conciante viene trasformato in cuoio.

Il derma è costituito da tessuto connettivo il cui componente principale sono le fibre di collagene. Nel derma oltre al collagene è contenuta anche l'elastina assieme ad altre proteine non strutturate ad azione cementante, come le albumine e le globuline, che vengono eliminate nelle lavorazioni di riviera.

Nel derma sono presenti due strati a struttura diversa:

- *strato papillare* o superiore, è lo strato più esterno del derma e si trova tra l'epidermide e la base dei peli. E' caratterizzato da un fitto intreccio di fibre collageniche molto sottili orientate perpendicolarmente alla superficie della pelle;



tra queste fibre sono inseriti filamenti elastici che hanno il compito di conferire duttilità alla pelle. Lo strato papillare è molto importante in quanto costituisce la parte più pregiata della pelle che prende il nome di fiore.

- *strato reticolare o inferiore*, è lo strato più interno del derma e si trova a contatto con il tessuto sottocutaneo. E' contraddistinto da spessi fasci di fibre collageniche che mostrano orientazione variabile fino a diventare paralleli alla superficie della pelle negli strati più profondi del derma. Queste fibre che si intrecciano in più direzioni sono responsabili delle caratteristiche di resistenza fisica del cuoio e vanno a costituire quella che normalmente prende il nome di crosta o viene denominato lato carne. Lo strato reticolare è adeso allo strato papillare attraverso una zona di giunzione molto delicata; può accadere che errori durante la lavorazione portino ad un allentamento del tessuto fibroso in questa zona con sdoppiamento dei due strati che è un difetto che prende il nome di soffiatura.

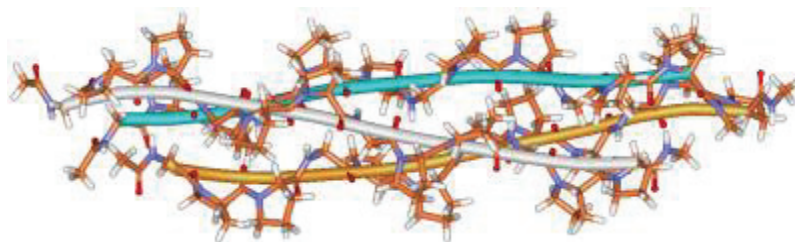
### 1.1.3 Tessuto Sottocutaneo

In una pelle bovina rappresenta circa il quattordici per cento dello spessore della pelle. Si trova sotto il derma ed ha il compito di fissare la pelle ai tessuti sottostanti. E' costituita in gran parte da adipe e da fibre di collagene disposte parallelamente alla superficie della pelle. Il tessuto sottocutaneo viene in buona parte rimosso durante la scuoiatura dell'animale e, come l'epidermide, viene completamente eliminato durante il processo conciario nell'operazione di scarnatura. Il residuo della scarnatura prende il nome di carniccio ed è destinato all'industria dei grassi per ottenere emulgatori.

## 1.2 Il collagene e le sue caratteristiche principali

Il componente della pelle che più interessa il conciatore è il collagene, la proteina che reagisce direttamente con le sostanze utilizzate nel processo conciario. Le fibre di collagene formano la maggior parte del derma della cosiddetta pelle in trippa, cioè della pelle scarnata, depilata e pronta per la concia.

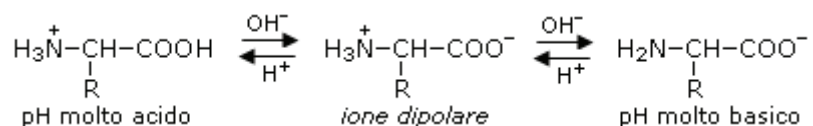
Il collagene è una proteina fibrosa. Ogni fibra di collagene è costituita da un insieme di fibrille del diametro di circa  $0,1 \mu\text{m}$  e ogni fibrilla è formata da filamenti di tropocollagene di diametro circa cento volte inferiore. Il tropocollagene è formato da tre catene polipeptidiche che, intrecciandosi compongono una tripla elica.



**Figura 1.1.** Tropocollagene formato da tre catene polipeptidiche

Le catene polipeptidiche sono macromolecole formate da una sequenza di  $\alpha$ -amminoacidi uniti tra loro da legami peptidici. Essi hanno la peculiare caratteristica di contenere nella loro molecola un gruppo acido ( $-\text{COOH}$ ) e uno basico ( $-\text{NH}_2$ ) legato a un carbonio in posizione  $\alpha$  rispetto al gruppo carbossilico. L'amminoacido, infine, comprende anche una catena laterale che si indica con R e che può contenere atomi o gruppi di diversa natura. Variando la natura della catena laterale, si possono ottenere tutti gli amminoacidi naturali e sintetici conosciuti.

In generale, una proteina contiene venti diversi tipi di amminoacidi, cioè venti tipi di catene laterali fra loro differenti per dimensione, carica, capacità di formare legami e reattività chimica. Indipendentemente da tali catene, gli amminoacidi in soluzione a pH neutro si presentano come ioni bipolari, cioè le funzioni amminiche risultano protonate ( $-\text{NH}_3^+$ ) e i gruppi carbossilici sono dissociati come ( $-\text{COO}^-$ ). Lo stato di ionizzazione varia a seconda del pH del mezzo come si può notare nella figura 1.2. Così, in una soluzione molto acida il carbossile non ha la possibilità di dissociarsi e rimane nella forma  $-\text{COOH}$ , mentre la funzione amminica è ionizzata a  $\text{NH}_3^+$ . Viceversa, in una soluzione alcalina l'ammina non è protonata e il gruppo carbossilico invece è dissociato.

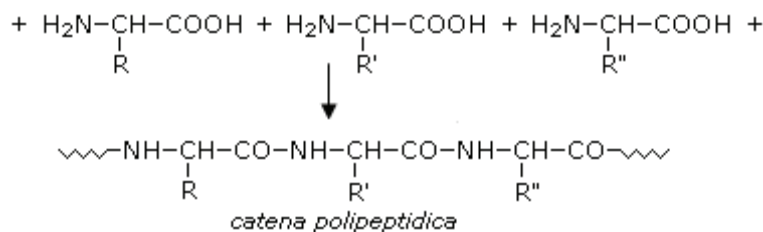


**Figura 1.2.** Reazione di protonazione e dissociazione al variare del pH

In generale, quindi, per ogni amminoacido esistono due costanti di dissociazione, una riguardante il gruppo carbossilico e l'altra il gruppo amminico.

La possibilità di ionizzazione delle catene polipeptidiche in funzione del pH del mezzo è di fondamentale importanza nel processo conciarario.

Gli amminoacidi legandosi fra loro mediante un legame peptidico, ottenuto per eliminazione formale di una molecola d'acqua tra un gruppo amminico e carbossilico di due amminoacidi diversi, formano le catene polipeptidiche come si può osservare in figura 4.3. Considerato che una proteina è costituita da un numero di amminoacidi diversi e che nella stessa catena può ripetersi più volte appare evidente che il numero di sequenze possibili e quindi di proteine è molto ampio.



**Figura 1.3.** Formazione della catena polipeptidica

Nella definizione della struttura e delle caratteristiche chimiche delle catene polipeptidiche sono di estrema importanza i legami relativi alle catene laterali. Si tratta di legami non covalenti che possono essere di tipo ionico, a carattere repulsivo o attrattivo, ponti idrogeno e forze di Van der Waals. Sebbene i valori delle energie di stabilizzazione siano piuttosto deboli, gli effetti addizionali di tutte le unioni producono una significativa reticolazione del sistema che risulta così molto stabile. Qualsiasi mezzo, quindi, che provochi una loro distruzione come un aumento della temperatura, del pH o della concentrazione di determinate sostanze, ha come conseguenza la denaturazione della proteina, con variazione della sua conformazione e delle sue proprietà.

La possibilità di ionizzazione delle catene polipeptidiche in funzione del pH del mezzo è di fondamentale importanza nel processo conciario.

### 1.2.1 Punto Isoelettrico

Il punto isoelettrico P.I. indica il valore del pH del mezzo per il quale le cariche positive e negative della proteina sono perfettamente bilanciate. Questa caratteristica permette di stabilire la reattività della pelle durante la lavorazione.

Come gli amminoacidi anche le proteine presentano un carattere anfotero; per questo quando il collagene viene immerso in un bagno acido, le cariche negative dei suoi gruppi carbossilici vengono neutralizzate dai protoni del mezzo; ecco che complessivamente la proteina risulta carica positivamente (pelle cationica). Viceversa, quando il collagene è immerso in un bagno alcalino, le cariche positive vengono neutralizzate dagli ioni  $\text{OH}^-$  del mezzo e nel complesso la proteina è carica negativamente (pelle anionica).

Variando il valore del pH del mezzo si può raggiungere la condizione per cui nessuna migrazione di carica è osservata, si raggiunge cioè il punto isoelettrico della proteina (P.I.) la cui determinazione esatta è effettuata utilizzando tecniche appropriate di elettroforesi su gel. Il P.I. del collagene è circa 7,5. In bagni caratterizzati da pH al di sopra di questo valore, la proteina sarà caricata negativamente, mentre al di sotto di 7.5 sarà caricata positivamente. A valori di pH prossimi al suo P.I., il collagene è

caratterizzato da una grande inerzia chimico-fisica: ha infatti la minima tendenza a reagire, la minima viscosità e la minimo gonfiamento.

### 1.2.2 Temperatura di contrazione (o gelatinizzazione)

La temperatura al di sopra della quale il collagene comincia a ricevere danni dall'azione dell'acqua è detta temperatura di gelatinizzazione o contrazione (Tg). Infatti a temperature superiori ai 50 °C il derma subisce gravi danni dall'azione dell'acqua, la pelle si contrae e si attorciglia; inoltre facendo bollire l'acqua per un certo periodo, a seguito della denaturazione delle proteine, il derma si scioglie dando origine ad una soluzione gelatinosa.

Mediante la concia la struttura fibrosa della pelle viene stabilizzata e di conseguenza la Tg aumenta. La temperatura di contrazione dipende dal tipo di conciante usato, indicativamente per cuoi conciati al cromo si hanno valori di valori di Tg > 100°C, per cuoi conciati vegetale Tg è circa 70°C e per cuoi conciati con glutaraldeide il valore di Tg si arriva sugli 80°C.

## 1.3 Processo di lavorazione: dalla pelle al cuoio

Il processo conciario può essere condotto in vari modi a seconda del tipo di pelle grezza di partenza e dal tipo di prodotto che si vuole realizzare. La lavorazione completa comprende solitamente quattro fasi:

- Lavori di riviera
- Concia
- Ingrassio, riconcia e tintura
- Rifinizione

Le operazioni di riviera sono particolarmente importanti dal momento che le modificazioni prodotte in questa parte del ciclo tecnologico, infatti, influenzano in modo determinante le proprietà di resistenza, elasticità e cedevolezza del cuoio finale ed eventuali errori commessi in una di queste fasi difficilmente si possono riparare nei passaggi successivi.

Le operazioni di riviera comprendono le operazioni chimiche e chimico-fisiche di:

- *Rinverdimento*, attraverso il quale si giunge ad un'adeguata reidratazione della pelle, riportandola ai valori di umidità che ha quando ricopre il corpo dell'animale; in questa fase si ottiene, inoltre, la solubilizzazione di una certa quantità di proteine interfibrillari. I prodotti utilizzati, assieme a grosse quantità di acqua, sono costituiti da tensioattivi, alcali (come carbonato di sodio, idrossido di

sodio), cloruro di sodio (usato solo per pelli non salate, come antigonfiante), battericidi ed enzimi proteolitici.

- *Depilazione-calcinazione*, consente la degradazione chimica o enzimatica dell'epidermide, l'eliminazione del pelo, la rimozione pressochè completa delle proteine interfibrillari e il rilassamento e l'isolamento del collagene esaltandone la reattività. Si utilizzano idrossido di calcio, solfuro e solfidrato sodico, enzimi proteolitici, solfato di dimetilammina, ausiliari ad azione tensioattiva (che hanno l'effetto di favorire la penetrazione dei prodotti del calcinaio e di emulsionare i grassi).
- *Scarnatura-spaccatura*, la prima è un'operazione meccanica mediante la quale vengono eliminati i residui di carne ed il tessuto adiposo dello strato sottocutaneo (denominato carniccio). La spaccatura permette di equalizzare e ridurre lo spessore della pelle in tutta la sua estensione. A seguito della spaccatura, che può essere condotta anche su pelli conciate, si ottengono il fiore (strato superficiale della pelle), la crosta (strato inferiore della pelle).
- *Decalcinazione*, con essa viene rimossa dalla pelle gran parte della calce usata nel processo di depilazione. In questa fase il pH si abbassa fino a valori prossimi a quelli del punto isoelettrico del collagene: si ottiene così un notevole sgonfiamento del derma e si raggiunge un pH ottimale per l'attività proteolitica degli enzimi nella macerazione. Come agenti decalcinanti possono essere usati acidi forti (solforico, cloridrico), acidi deboli (formico, acetico, borico etc.), oppure dei sali a dissociazione acida, come il solfato o il cloruro di ammonio.
- *Macerazione*, completa l'azione della calcinazione, causando un ulteriore rilassamento della struttura collagenica. A questo scopo vengono utilizzati enzimi proteolitici.
- *Pickel*, completa la decalcinazione e permette di portare la pelle ad un valore di pH adatto per la successiva fase di concia. Mediante questa operazione si provoca una notevole disidratazione della pelle e si riformano legami ad idrogeno precedentemente distrutti. Nel pickel vengono utilizzati acidi (solforico, cloridrico, formico) e cloruro di sodio come antigonfiante. Nel pickel vengono utilizzati acidi (solforico, cloridrico, formico) e cloruro di sodio come antigonfiante.

Nella fase di concia si formano legami trasversali stabili tra le catene polipeptidiche del collagene ed un conseguente consolidamento che preserva la sostanza dermica dai processi di degradazione e conferisce alla pelle conciata resistenza meccanica, all'umidità, alla temperatura e agli agenti chimici. Come concianti si possono usare numerose sostanze: cromo, alluminio, zirconio, tannini, aldeidi, grassi ecc. Questa fase del processo viene descritta con maggiore dettaglio nel capitolo successivo.

Lo stadio seguente comporta si ha la pressatura delle pelli che vengono sottoposte a compressione in un sistema di cilindri rotanti: in questo modo vengono asciugate e stese, con un aumento della resa superficiale. Le pelli pressate, se non sono già state spaccate o se si tratta di pelli pesanti e spesse, sono sottoposte alla spaccatura. Con la rasatura le pelli acquistano uno spessore uniforme su tutta la superficie; ciò si realizza asportando dal lato carne parte della pelle, facendola passare attraverso una serie di rulli a lame affilate.

Nella fase di riconcia la pelle assorbe ulteriore sostanza conciante o riempiente, in modo tale da conferire al prodotto finito il desiderato grado di pienezza, morbidezza, pastosità, resistenza al sudore e altro. Come riconcianti si usano tannini, sali di cromo o altri sali.

In seguito si effettua la tintura che conferisce alla pelle il colore richiesto. Generalmente si usano coloranti idrosolubili o dispersi e il processo dipende strettamente dal tipo di concia effettuato. Successivamente si procede all'ingrasso che conferisce al cuoio le caratteristiche di morbidezza e idrofobicità e migliora inoltre le proprietà meccaniche in genere. Si usano oli e grassi di origine animale o vegetale, oli di animali marini, oli sintetici ed oli minerali.

L'asciugamento (o essiccazione) permette di ridurre il contenuto di umidità della pelle al valore di equilibrio igroscopico (14÷18%); questa fase viene eseguita con varie tecniche (sospensione all'aria, in camere a circolazione forzata d'aria riscaldata, incollaggio termopiastre, aspirazione sotto vuoto ecc.) La palissonatura provoca un ammorbidimento della pelle per stiramento, rendendola uniformemente più cedevole. L'inchiodaggio ha la funzione di causare un essiccamento spinto delle pelli sottoponendole contemporaneamente ad un'azione di stiro e stabilizzazione delle dimensioni. I cuoi vengono montati e distesi su dei telai attraverso delle speciali pinze, ottenendo così un guadagno in superficie e un'ulteriore stesura delle fibre.

Infine, l'ultima operazione consiste nella rifinitura con la quale si nobilita l'aspetto del cuoio, oltre a proteggerne la superficie: essa consta di numerose lavorazioni meccaniche e chimiche, atte a migliorare l'aspetto della pelle. In generale, sul fiore vengono applicati, con vari tipi di macchine, resine polimeriche, caseine, cere, pigmenti e coloranti, allo scopo di impartire con precisione il colore voluto, coprire i difetti, dare brillantezza, tatto e tante altre caratteristiche.

# Capitolo 2

## Processi di Concia

Nel capitolo si illustra lo stato dell'arte del processo di concia. Innanzitutto si presenta il procedimento più utilizzato ovvero quello che prevede l'uso del cromo. In seguito si riportano delle metodologie alternative (aldeidi, tannini vegetali ecc) e infine si spiega il progetto innovativo nello sviluppo di nuovi prodotti conciati ecosostenibili.

### 2.1 Concia Inorganica

L'agente conciante più adoperato è il Cromo fra quelli inorganici che contemplano anche alluminio, ferro, zirconio e titanio. La fase di concia viene condotta attraverso un processo preparatorio detto pickel a cui segue la concia propriamente detta.

#### 2.1.1 *Pickel*

Lo scopo del pickel è preparare la pelle alla concia e di bloccare completamente il processo di macerazione. All'inizio si rende il collagene non reattivo nei confronti del conciante usando una quantità di acido sufficiente a portare il pH sotto il Punto Isoelettrico in maniera tale che i gruppi carbossilici delle macromolecole del collagene non siano carichi e quindi non vi sia possibilità di interazione con i cationi del conciante.

I gruppi carbossilici non sono carichi a pH inferiori a tre, valore che risulta sufficiente anche a bloccare l'attività enzimatica. In queste condizioni si manifesta un gonfiamento osmotico molto rilevante per cui il metodo più sicuro per evitarlo è quello di operare in ambiente ad elevata concentrazione salina. La pressione osmotica risulta essere molto elevata e la pelle dunque non si rigonfia per l'effetto Donnan. L'acido più utilizzato è quello solforico, ma si possono usare anche miscele di quest'ultimo con acido formico. Per quanto riguarda il sale quello maggiormente impiegato è il cloruro di sodio poiché è il meno costoso ed inoltre non ha nessuna reattività con il conciante.

L'acido solforico va sempre utilizzato diluendo quello concentrato almeno 1:10 prima dell'aggiunta; dopo la diluizione la soluzione deve necessariamente essere raffreddata perché il contatto diretto con la pelle rischia di gelatinizzare il collagene. Eventuali scottature da acido solforico sono visibili nel conciato come macchie scure dal fiore molto fragile; non bisogna dimenticare inoltre che l'ambiente è fortemente acido e il

grado di idrolisi è direttamente proporzionale alla temperatura, perciò nel pikel non vanno mai superati i 20°C.

### 2.1.2 Concia al cromo

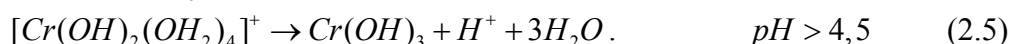
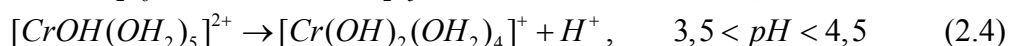
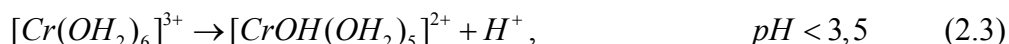
Il cromo viene aggiunto alle pelli in forma di sale trivalente. I primi brevetti considerano l'uso di cloruro di cromo sostituito poi dal solfato di cromo. Esso è un sale di colore verde solubile in acqua che presenta la seguente reazione di dissociazione:



Il cromo è un elemento di transizione e come tale in acqua ha la capacità di formare complessi. In particolare la forma trivalente permette di stabilire un complesso con sei molecole d'acqua che è noto come cromo esaquo



Questo è un acido mediamente forte e da origine a tre equilibri di dissociazione:

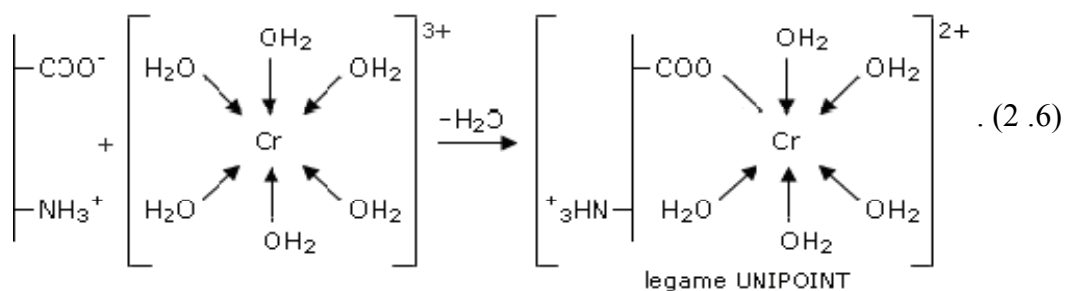


I prodotti di reazione delle reazioni 2.3, 2.4 e 2.5 sono rispettivamente il cromo monobasico, il cromo bibasico e l'idrato di cromo. Gli equilibri sopraelencati sono identici a quelli di un acido triprotico e quindi la comparsa dell'una o dell'altra specie è funzione del pH.

Visto che l'aggiunta del cromo avviene nel bagno di pikel (pH=2,5-3,0) per tutta la concia (che termina a pH 4,0) si avranno in soluzione come specie predominanti prima cromo monobasico e in seguito cromo bibasico.

Il cromo monobasico ed il cromo bibasico nel tempo si modificano formando delle specie stabili agli acidi chiamate complessi cromo-olo e la cui reazione prende il nome di olazione.

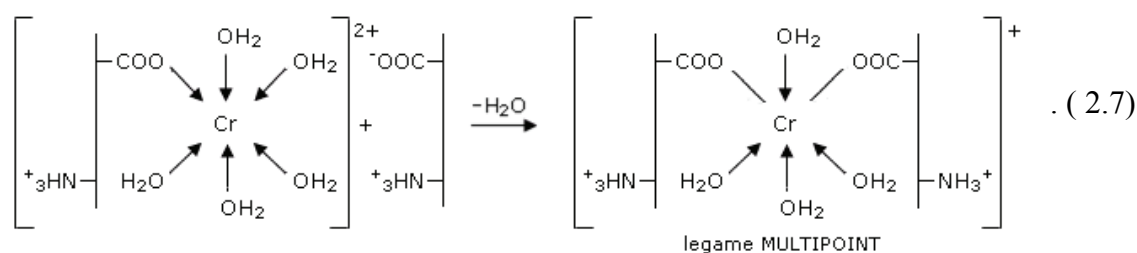
Il complesso Cromo-olo è in grado di interagire con il collagene attraverso meccanismo sotto indicato:



A reagire col conciante cationico sono i gruppi carbossilici caricati negativamente.



Il gruppo amminico protonato non è in grado di reagire, vista la sua carica positiva, col cromo trivalente. Solo sotto forma di gruppo amminico sarebbe in condizioni di reagire con il cromo vista la disponibilità di un doppietto elettronico, questa condizione non viene presa in esame dal momento che durante il processo di concia il pH è al di sotto del P.I. e quindi tutti i gruppi amminici sono protonati. Un legame di tipo unipoint come quello descritto in figura non è sufficiente a creare una reticolazione delle catene, si deve attendere che il complesso di cromo leghi con due catene polipeptidiche formando così un legame cromo-collagene di tipo multipoint come descritto nella reazione:



Non tutto il cromo introdotto riesce a formare legami multipoint: se almeno il 20% ci riesce la pelle si considera conciata. La probabilità di formare legami multipoint aumenta con l'aumentare delle dimensioni del complesso perché si rende possibile la reticolazione di catene distanti tra loro. I Sali di cromo formano con la pelle il legame più stabile fra quelli indotti dalle varie sostanze concianti: i cuoi in acqua mostrano una temperatura di contrazione superiore ai 100°C e, allo stato secco, possono essere paragonati alla temperatura di vulcanizzazione pari a 170°C. Grazie all'alta stabilità dei legami trasversali, inoltre, la concia al cromo garantisce la più alta resistenza all'attacco idrolitico da parte degli acidi e dei batteri. Dal punto di vista dell'aspetto, i cuoi presentano un tipico colore azzurro chiaro (la pelle è definita wet blue) e possono pertanto essere facilmente tinti in svariati colori.

Per quanto riguarda le proprietà fisiche, le fibre cromate mostrano una sensibile elasticità e una resistenza alla trazione, anche se soddisfacente, tuttavia più bassa di quella relativa alla pelle secca non conciata. In realtà, tale riduzione si verifica con qualsiasi tipo di conciante e può essere migliorata con un adeguato ingrassaggio.

Dal punto di vista chimico, la formazione dei complessi al cromo è influenzata da diversi fattori: la temperatura, la concentrazione dell'agente conciante, la basicità dei sali, il mascheramento e il tempo. Oltre a questi fattori, si deve tenere conto anche della presenza di sostanze saline e dell'acidità del bagno che ha una notevole influenza sul grado di penetrazione del conciante all'interno della struttura.

Considerando in primo luogo la temperatura, si osserva che un suo incremento ha l'effetto di aumentare la velocità di reazione, riducendo notevolmente la durata del trattamento. Ad elevate temperature aumenta la costante di ionizzazione dell'acqua, l'equilibrio di idrolisi dei sali di cromo viene spostato verso la formazione di composti a

carattere maggiormente alcalino che favorisce un elevato assorbimento degli ossidi di cromo da parte del collagene.

D'altra parte, un eccessivo incremento della temperatura causa un aumento della reattività dei composti e può creare una distribuzione non uniforme del cromo nella sezione della pelle, con elevata fissazione superficiale e scarsa penetrazione all'interno. Per risolvere tali problemi, in genere, si inizia la concia a temperatura ambiente e, solo quando il conciante ha attraversato l'intera sezione, si produce un incremento della temperatura per raggiungere le condizioni ottimali di fissazione.

La temperatura ideale per il trattamento è quindi di 30°C: nell'intervallo 30-50°C, infatti, si osserva che la quantità di cromo fissato rimane grosso modo costante; al di sotto dei 30°C il cromo assorbito cresce progressivamente, mentre salendo oltre i 50°C intervengono fenomeni che possono causare la precipitazione degli agenti concianti.

In riferimento alla condizione operativa legata alla concentrazione di cromo si nota, a seconda dei casi, un incremento o una riduzione della sua fissazione al collagene. Ad un aumento della concentrazione corrispondono due fenomeni antagonisti: la generazione di polimeri ad alto peso molecolare che promuovono la capacità di fissazione e dall'altro lato si ha la formazione di complessi non ionici e anionici dotati di scarso o nessun potere conciante. Fra le due reazioni, però, la seconda è piuttosto lenta. Si deve ritenere perciò che l'incremento della concentrazione favorisca il fissaggio alla pelle solo in un primo momento; trascorso un certo tempo, invece, inizia ad essere preponderante l'effetto del cambio di carica del complesso (da cationico ad anionico/non ionico), con una sensibile riduzione della possibilità di legarsi alle catene polipeptidiche.

La variazione della basicità ha l'effetto di modificare la grandezza molecolare dei complessi che si formano con l'agente conciante. Un incremento della basicità, ad esempio, favorisce la formazione di complessi ad elevato peso molecolare e di conseguenza la reattività delle molecole del cromo; allo stesso tempo aumenta l'agitazione molecolare degli ioni in soluzione con il conseguente incremento della velocità di penetrazione del conciante attraverso la struttura fibrosa. Per evitare però un'eccessiva fissazione superficiale, è necessario impiegare Sali fortemente basici solo dopo l'attraversamento dell'intera sezione da parte del conciante.

Il mascheramento ha la capacità di ridurre la carica cationica globale, incrementando la quantità di complessi non ionici e anionici. Ciò riduce la reattività del cromo nei confronti della pelle e, se da una parte questo facilita la penetrazione del conciante, dall'altra può creare problemi di fissazione. Il problema della minore reattività e migliore stabilità dei Sali organici a bassa carica cationica può essere in parte risolto operando un'elevata basificazione con bicarbonato, dopo la penetrazione del conciante. Diventa comunque difficile riuscire a legare in questo modo le stesse quantità di cromo che vengono fissate con l'impiego di sali basici come i solfati.

La durata della lavorazione non ha molta influenza perché la reazione tra Cromo e collagene è veloce. Si deve tener conto però che sono necessarie circa due ore per la penetrazione del prodotto e che le aggiunte del basificante devono essere distanziate di un'ora. Il tempo medio del trattamento di concia va da sei a otto ore circa. Prolungando ulteriormente la lavorazione non si ha un evidente aumento del Cromo fissato.

Il pH del bagno ha una grandissima importanza nel processo di lavorazione. Un'acidità superiore a pH 3,5 poiché aumenta la grandezza dei complessi e la reattività della pelle, provoca fissazioni superficiali che devono essere assolutamente evitate. Valori di pH di poco inferiori a 3 sono sufficienti a rendere i gruppi carbossilici non dissociati, abbassare ulteriormente il pH non corrisponde ad un miglioramento delle condizioni cercate. A pH di inizio concia tutto il cromo del bagno sarà in forma di cromo monobasico che presenta, come si è visto, bassa reattività con il substrato, ma penetra facilmente nella fibra. Nel momento in cui si supera pH 4 tutto il cromo è diventato bibasico e quindi notevolmente più reattivo nei confronti della pelle; pH 4 non va comunque mai superato visto che per concentrazioni normali di utilizzo a pH 4,5 comincia a precipitare il  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Superare pH 4 significa determinare uno spostamento della colorazione del wet-blue verso il verde. Ciò non è apprezzato poiché per coprire la tonalità assunta sorgono nuovi problemi in fase di tintura.

## **2.2 Concia con prodotti organici**

Generalmente i prodotti organici si legano ai gruppi amminici del collagene e permettono il raggiungimento di temperature di contrazione non molto elevate. Attualmente il loro utilizzo è preferibilmente ristretto alla preconcia o alla riconcia di cuoi al cromo a cui conferiscono peculiari proprietà di pienezza, morbidezza, elasticità e durezza.

### **2.2.1 Concia con tannini vegetali**

I tannini vegetali comprendono una vasta classe di composti che sono presenti in varie parti delle piante, da cui vengono estratti con acqua o talvolta con solventi. Soprattutto in passato, i tannini sono stati prodotti concianti molto utilizzati. In realtà essi sono costituiti da miscele di agenti concianti e pseudo concianti assimilabili a macromolecole di origine fenolica solubili in acqua. Solo una parte di questi ha un effettivo potere reticolante, ma tutti contribuiscono al processo di concia regolando la reattività verso la pelle o favorendone la solubilizzazione.

La loro diffusione e reattività è legata, oltre che alla condizione della pelle, alla struttura e alla grandezza molecolare dei tannini, anche all'acidità, alla temperatura, alla concentrazione, alla movimentazione del bagno e al tempo di permanenza.

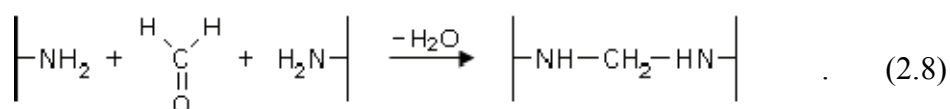
L'affinità dei diversi tannini per il collagene varia enormemente ed è strettamente connessa alla combinazione di numerosi fattori chimici e chimico fisici. In generale esistono due classi di tannini denominate *estratti dolci* che permettono una rapida penetrazione e una distribuzione uniforme e la classe di *estratti astringenti* che, al contrario, hanno una diffusione lenta, ma si fissano in maniera massiccia al collagene. Per la concia sono necessari entrambi, con prevalenza degli estratti dolci nella prima fase e di quelli astringenti nella seconda ovvero dopo che la pelle è stata adeguatamente attraversata dai primi.

In passato, con l'utilizzo di questi prodotti, il processo di concia poteva durare alcuni mesi a causa della lenta diffusione dell'agente conciante dovuta ad un'eccessiva diluizione e alla mancanza di movimentazione delle pelli. Attualmente, con l'uso di estratti concentrati, di opportune apparecchiature e con l'aumento di temperatura si possono ottenere pelli conciate al vegetale anche in soli due giorni. La resistenza idrotermica di tali pelli varia tra 70 e 80°C.

### 2.2.2 Concia alle aldeidi

Questo tipo di concia si basa sulla reazione di addizione nucleofila tra un'aldeide e un'ammina che porta alla formazione di derivati metilenici, noti con il nome di basi di Schiff.

La reazione descritta per una generica ammina è possibile pure nel caso del collagene coinvolgendo i gruppi amminici laterali. Quando l'aldeide introdotta reagisce con due catene polipeptidiche diverse si avrà la reticolazione e quindi un effetto conciante. Supponendo che si faccia reagire un'aldeide quale per esempio l'aldeide formica con il collagene la reazione sarà del tipo:



Il legame tra le catene polipeptidiche è sempre costituito da un gruppo metilenico che può essere libero se si tratta di aldeide formica o sostituito se si tratta di un'aldeide superiore.

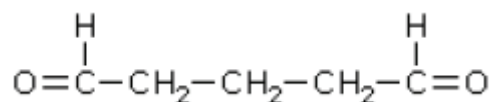
Le condizioni necessarie per la fissazione dell'aldeide sono:

- gruppo amminico non protonato;
- aldeide e ammina devono incontrarsi frontalmente;
- le catene coinvolte devono essere molto vicine viste le piccole dimensioni della molecola.

Gli amminoacidi che possiedono dei gruppi amminici laterali e che quindi sono in grado di reagire con l'aldeide sono la lisina e l'arginina. Questi gruppi presentano nel collagene una frequenza che è di 1/21 per l'arginina e 1/33 per la lisina. Dalla scarsità di questi

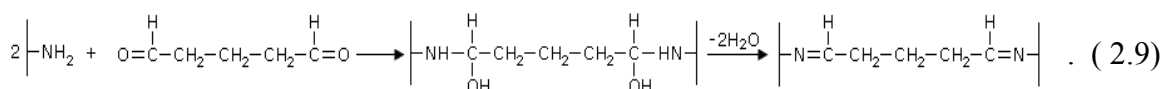
amminoacidi nel collagene si comprende come i gruppi amminici possano risultare molto lontani e

per questo la reticolazione alla concia all'aldeide sia modesta. La reticolazione bassa permette una Tg massima di 75°-80°C e un cuoio vuoto sempre a causa delle piccole dimensioni della molecola. L'aldeide più utilizzata per questo tipo di concia è l'aldeide glutarica e tutti i suoi derivati. La formula della glutaraldeide è:



**Figura 2.1.** Aldeide Glutarica

Essa presenta due gruppi aldeidici ed è quindi in grado di reagire con due gruppi amminici secondo una reazione del tipo:



Le dimensioni superiori della molecola permettono una reticolazione maggiore e di conseguenza un effetto astringente maggiore rispetto all'aldeide formica. L'effetto astringente accentuato obbliga a eseguire un piclaggio preliminare come per la concia al cromo e procedere in seguito ad una basifica che va eseguita ponendo attenzione agli stessi fattori descritti per la concia all'aldeide formica.

Il pickel deve essere acido ma non vengono raggiunti valori di pH bassi come nel caso della concia al cromo, si aggiunge poi il 5% sul peso trippa di glutaraldeide (si tratta di una soluzione commerciale al 50%); la penetrazione è rapida e dopo un'ora si procede con la basifica aggiungendo bicarbonato di sodio fino a pH 7-8.

La glutaraldeide non dà polimerizzazione e il collagene ne può fissare una quantità superiore a quella offerta. Si ottiene un cuoio morbido e bianco, resistente agli alcali, più pieno e pastoso; non è molto stabile alla luce e tende ad ingiallire. Altri svantaggi della glutaraldeide sono l'alto costo e l'elevata tossicità del prodotto per cui la glutaraldeide non viene quasi mai utilizzata come conciante unico ma piuttosto viene usata come ausiliario per alcune caratteristiche positive che è in grado di conferire al prodotto finito.

## 2.3 Concia con copolimeri acrilici

Scopo di questo lavoro è la sostituzione della concia al cromo e/o con aldeide glutarica con una concia polimerica a base di copolimeri dell'acido poliacrilico. La concia polimerica sarà resa possibile dalla sintesi di nuovi polimeri reattivi concianti contenenti gruppi aldeidici nella catena polimerica.

La letteratura scientifica e la pratica industriale forniscono informazioni dettagliate sull'uso delle aldeidi in concia e in particolare dell'aldeide glutarica (la cosiddetta concia bianca). Se il suo utilizzo è ormai noto, è altresì riconosciuto che il prodotto è tossico e che le acque reflue provenienti dal lavaggio in bottale post-concia ne contengono quantità più che apprezzabili. Poiché è sempre più necessario eliminare o ridurre l'inquinamento delle acque reflue si è pensato di inserire il gruppo aldeidico (responsabile della reazione con i gruppi amminici, ossidrilici e, in piccola parte, peptidici – ammidici – del collagene della pelle, e quindi dell'effetto conciante che ne deriva) in un polimero, attraverso una sintesi in acqua.

Il nuovo sistema che si intende studiare e sviluppare prevede un'unica fase di concia delle pelli effettuata con i nuovi agenti polimerici reattivi ed i tannini ad alto esaurimento e fissazione, eliminando così la fase di piclaggio. Questo nuovo trattamento comporterà l'eliminazione dalle acque di scarico delle seguenti sostanze chimiche nocive: Cloruri, Solfati e Cromo. Oltre a ciò si avrà la riduzione dei tempi di lavorazione con conseguente abbattimento dei costi energetici.

L'aldeide presa in esame in questo studio è quella cinnamica. Essa, infatti, non è classificata come sostanza tossica e risulta essere pertanto molto adatta ai fini del progetto che ha come obiettivi la riduzione significativa dell'impatto ambientale, la riduzione dei costi soprattutto legati alla depurazione delle acque reflue e il miglioramento dell'ambiente di lavoro.

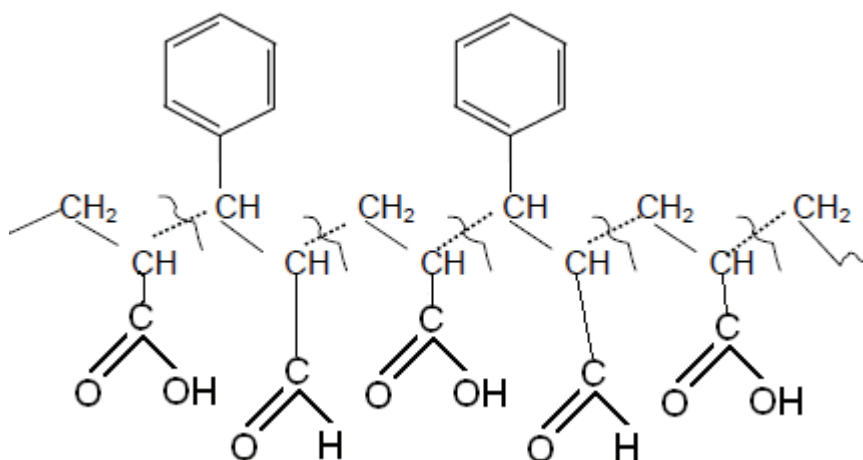


Figura 2.2. Copolimero Acido Acrilico/Aldeide Cinnamica

Ci sono diversi problemi da affrontare in merito alla copolimerizzazione dell'aldeide cinnamica con l'acido acrilico. Per quanto riguarda la reattività non esistono dati in letteratura, pertanto, bisogna studiare la sua capacità di polimerizzazione che è l'argomento che si affronta in questa tesi.

Bisogna considerare inoltre la scarsa solubilità in acqua; infatti se i due monomeri rimangono in due fasi separate non si ha scambio di materia fra le due fasi e quindi si corre il rischio di formare degli omopolimeri e non più dei copolimeri. D'altro canto si può contare sul fatto che l'aldeide cinnamica è certamente solubile in acido acrilico e quindi inserendo nel reattore una loro miscela si può considerare che l'aldeide, se la sua reattività è sufficiente, riesca ad entrare in catena con l'acido. Essendo poco solubile ma non insolubile ed essendo inoltre in difetto, il polimero che si ottiene dovrebbe risultare solubile. Un altro punto fondamentale è legato alla possibilità di polimerizzare l'aldeide cinnamica evitando che si ossidi ad acido. Si perderebbe infatti il gruppo funzionale necessario alla reticolazione delle catene polipeptidiche e quindi la capacità conciante del polimero. Lo studio analizzerà in maniera accurata questa criticità che rischia di compromettere il progetto.

Nella fase di concia si prospetta anche un problema tecnico relativo all'interazione dell'aldeide inserita nella catena del polimero acrilico con il collagene. Il problema non è tanto quello che possa o meno reagire ( l'aldeide glutarica ha dimostrato che esistono questi tipi di reattività), ma che la mobilità del polimero nei pressi del collagene sia sufficiente a far incontrare i gruppi amminici con i gruppi aldeidici. Questa criticità potrebbe non consentire il raggiungimento di una temperatura di gelatinizzazione della pelle accettabile per la sua stabilizzazione e per poter procedere alle lavorazioni successive.





# Capitolo 3

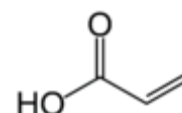
## Sintesi di polimeri e copolimeri concianti

In questo capitolo si presentano i materiali adoperati e le reazioni condotte per la realizzazione del copolimero conciante. In primo luogo si descrivono le polimerizzazioni dei monomeri e successivamente si trattano i diversi metodi di sintesi adottati nella polimerizzazione dei due monomeri. Infine si analizza il problema legato all'ossidazione dell'aldeide nell'ambiente di reazione.

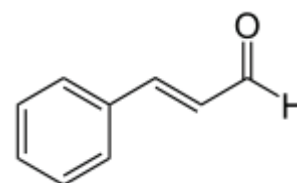
### 3.1 Materiali

Gli omopolimeri e i copolimeri sono ottenuti attraverso una reazione di polimerizzazione radicalica. Le strutture chimiche dei monomeri e dei reagenti che sono impiegati senza nessun trattamento preliminare sono riportate di seguito.

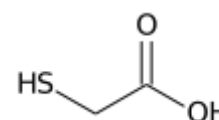
- Acido Acrilico: I.C. San Marco  
Grado di purezza: 99,5%



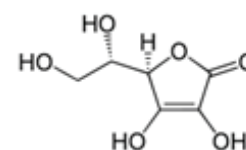
- Aldeide Cinnamica: Carlo Erba Reagents S.p.A.  
Grado di purezza: 98%



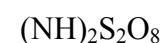
- Acido Tioglicolico: Carlo Erba Reagents S.p.A.  
Grado di Purezza: 80%

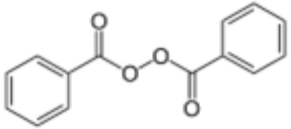
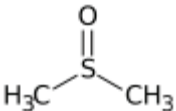


- Acido Ascorbico: A.C.E.F. spa

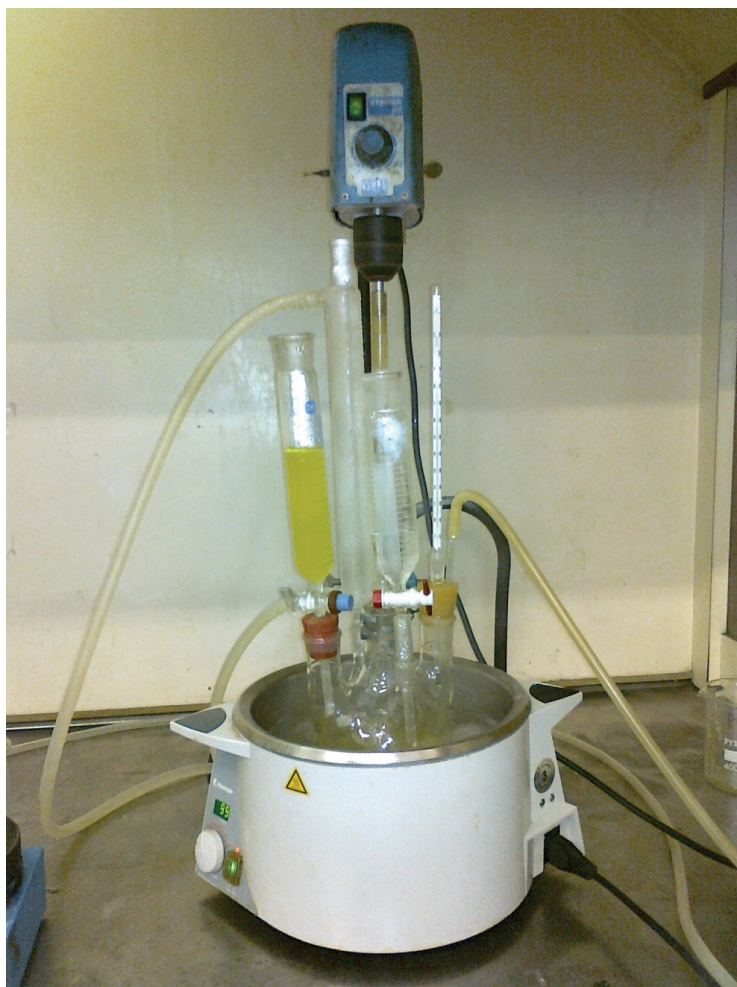


- Persolfato d'Ammonio: Carlo Erba Reagents S.p.A.



- SolfatoFerroso: Carlo Erba Reagents S.p.A  $\text{Fe}(\text{SO})_4$
- BenzoilPerossido: Aldrich Chemistry 
- DimetilSolfossido(DMSO): Sigma-Aldrich  
Grado di purezza: 99,9% 

Le reazioni in laboratorio sono condotte in un pallone a cinque colli (figura 3.1) con un volume pari a un litro in atmosfera di azoto.



**Figura 3.1** Reattore di polimerizzazione di laboratorio

Il sistema consta di un bagno ad acqua distillata termostato a regolazione on/off, una girante, due gocciolatori, un condensatore raffreddato ad acqua, un condotto per insufflare azoto e un termometro.

### 3.2 Sintesi omopolimero dell'Acido Acrilico

L'acido acrilico viene polimerizzato per via radicalica in soluzione. L'acqua è il solvente, il persolfato d'ammonio funge da iniziatore mentre l'Acido Tioglicolico si utilizza come trasferitore di catena per ottenere pesi molecolari non troppo elevati. La reazione è condotta in un range di temperatura tra i 70°C e i 90°C. Nella tabella successiva si riporta la ricetta del polimero sintetizzato.

**Tabella 3.1.** Ricetta Acido Acrilico reazione a caldo

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco(RS) [g]
<b>A</b>	ACIDO ACRILICO	250	99,5	248,75
	ACIDO TIOGLICOLICO	0,72	100	0,72
	ACQUA	200		
<b>B</b>	ACIDO TIOGLICOLICO	0,32	100	0,32
	ACQUA	293		
<b>C</b>	AMMONIO PERSOLFATO	5,00	100	5,00
	ACQUA	100,00		
		<b>TOTALE</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
		612,36	44,97	275,38

La procedura prevede di inserire la soluzione B, un quinto di A e un decimo di C all'interno del pallone e riscaldare a 80°C. Successivamente si fanno gocciolare le soluzioni A e C per un'ora e si versa alla fine un decimo della soluzione C. Si lascia raffreddare e si recupera la soluzione ottenuta.

### 3.3 Sintesi omopolimero dell'Aldeide Cinnamica

La polimerizzazione dell'aldeide cinnamica per via radicalica è difficile da realizzare a causa del problema legato all'attivazione del doppio legame carbonilico. Si sono eseguite delle prove utilizzando metodologie diverse:

- Polimerizzazione in soluzione acquosa
- Polimerizzazione in sospensione
- Polimerizzazione in massa
- Polimerizzazione in soluzione con solvente organico (dimetilsolfossido)

### 3.3.1 Sintesi Policinnamaldeide in soluzione acquosa

La reazione è condotta alla temperatura di 80°C utilizzando persolfato d'ammonio come iniziatore e senza l'impiego dell'acido tioglicolico. La formulazione del prodotto è descritta nella tabella 3.2

**Tabella 3.2.** Ricetta PoliCinnamaldeide in soluzione acquosa

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	50	98	49
<b>B</b>	ACQUA	200		
<b>C</b>	AMMONIO PERSOLFATO	3.8	100	3.8
	ACQUA	75		
	<b>TOTALE</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>	
		328.8	16	52.8

La metodologia di esecuzione della prova è la medesima riportata per l'acido acrilico. L'aldeide cinnamica è gocciolata all'interno del reattore separatamente dall'acqua vista la sua scarsa solubilità. Il tempo complessivo di reazione è di un'ora e mezza.

### 3.3.2 Sintesi PoliCinnamaldeide in sospensione

A causa della scarsa capacità di solubilizzazione dell'aldeide cinnamica nell'acqua si è cercato di favorire la polimerizzare dell'aldeide attraverso una reazione in sospensione, con l'utilizzo quindi di benzoliperoxido che è un iniziatore oleosolubile. La prova è condotta a 100°C, a cui il benzoilperossido presenta un tempo di dimezzamento di 19.8 min, e con una durata totale di un'ora e mezza. La tabella seguente illustra i reagenti impiegati. L'iniziatore è sciolto nell'aldeide che è gocciolata nel mezzo acquoso che funge da mezzo sospendente.

**Tabella 3.3.** Ricetta PoliCinnamaldeide in sospensione

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	75	98	73.5
<b>B</b>	ACQUA	145		
<b>C</b>	BENZOILPEROSSIDO	3.8	100	3.8
	ACQUA	75		
	<b>TOTALE</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>	
		298.8	26	77.3

### 3.3.3 Sintesi PoliCinnamaldeide in massa

Il monomero è posto nel reattore insieme al benzoilperossido, in assenza di solvente, e si lavora alla temperatura di 100°C. Nella tabella 3.4 è riportata la ricetta.

**Tabella 3.4.** Ricetta PoliCinnamaldeide in massa

	Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco [g]
ALDEIDE CINNAMICA	150	98	147
BENZOILPEROSSIDO	3.8	100	3.8

### 3.3.4 Sintesi Policinnamaldeide in DMSO

Si è eseguita, inoltre, una polimerizzazione in un solvente organico, il dimetilsolfossido, in grado di sciogliere sia il monomero che il benzoilperossido. La procedura consiste nel mescolare benzoilperossido e l'aldeide gocciolandoli nel DMSO. La temperatura della prova è di 100°C a cui il benzoilperossido presenta un tempo di dimezzamento di 19.8 min; per cercare di favorire ulteriormente la polimerizzazione dell'aldeide, si è utilizzata una durata della reazione di cinque ore. Le quantità dei reagenti utilizzati è descritta in tabella 3.5.

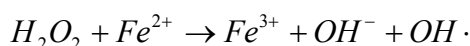
**Tabella 3.5.** Ricetta Policinnamaldeide in DMSO

	Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
ALDEIDE CINNAMICA	75	98	73.5
BENZOILPEROSSIDO	3.8	100	3.8
DMSO	220		
	<b>TOTALE</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
	298.8	26	77.3

### 3.4 Sintesi copolimero Acido Acrilico/Aldeide Cinnamica

La copolimerizzazione per via radicalica si effettua servendosi di tre diversi sistemi reagenti:

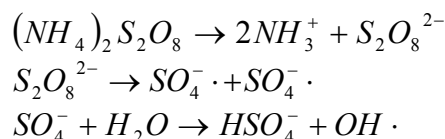
- A. Il primo metodo consiste in una polimerizzazione in soluzione acquosa denominato nel seguito “a freddo” poiché si lavora a temperature inferiori a 50°C. L’acido acrilico presenta infatti completa solubilità in acqua mentre l’aldeide cinnamica è poco solubile. In queste condizioni si usa un sistema redox per iniziare la polimerizzazione. I reagenti che si usano sono solfato ferroso e acqua ossigenata. Il solfato di ferro si scioglie in acqua formando gli ioni  $Fe^{2+}$  che reagiscono con l’acqua ossigenata secondo la reazione:



Il radicale  $OH \cdot$  che si forma attacca il doppio legame C=C iniziando la reazione.

L’acido ascorbico ha il compito di mantenere un ambiente riducente e limitare l’ossidazione del gruppo aldeidico. L’acido tioglicolico è invece un trasferitore di catena.

- B. La polimerizzazione è in soluzione acquosa e opera a temperature nell’intervallo dei 70-80°C. Essa verrà chiamata nel seguito “a caldo”. L’iniziatore è il persolfato d’ammonio il quale subisce una decomposizione termica attorno ai 70°C formando idrossiradicali secondo il meccanismo [7]:

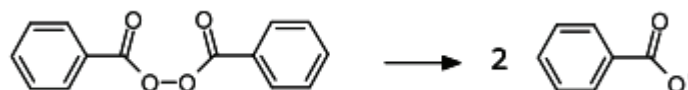


In seguito gli idrossiradicali attaccano i monomeri per iniziare la reazione:



La temperatura è un fattore importante che influenza la velocità di decomposizione la quale aumenta al crescere della temperatura.

- C. La reazione è condotta in soluzione usando il dimetilsolfossido, un solvente organico. Sia l’acido acrilico che l’aldeide presentano una miscibilità molto elevata. L’iniziatore è il benzoilperossido dal momento che è solubile nel sistema e il suo meccanismo di decomposizione è il seguente:



Il tempo di dimezzamento è di un’ora a 95°C e di 19.8 min a 100°C, per cui la polimerizzazione è condotta alla temperatura di 100°C.

Si sono svolte sintesi a diverse concentrazioni molari dei monomeri e utilizzando i sistemi di reazione sopraelencati. Le ricette e le condizioni operative sono descritte nei successivi paragrafi.

### 3.4.1 Sintesi XCN1A

La copolimerizzazione si conduce con il metodo a freddo con una concentrazione molare di aldeide cinnamica (AC) pari al 10% rispetto l'acido acrilico (AA). La ricetta della prova è mostrata in tabella 3.6.

**Tabella 3.6.** Ricetta XCN1A

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	46.52	98	45.59
	ACIDO ACRILICO	224.87	99.5	223.75
	ACIDO ASCORBICO	1.00	100	1.00
	ACIDO TIOGLICOLICO	0.72	100	0.72
	ACQUA	257.38		
<b>B</b>	ACIDO TIOGLICOLICO	0.32	100	0.32
	ACQUA	250.00		
<b>C</b>	ACQUA OSSIGENATA	1.56		
	ACQUA	100.00		
<b>D</b>	ACIDO ASCORBICO	0.20	100	0.20
	ACQUA	20.00		
<b>E</b>	SOLFATO FERROSO	0.02	100	0.02
	ACQUA	5.00		
		<b>TOTALE</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
		907.59	29.93	271.60

La procedura della sintesi consta innanzitutto nell'inserire le soluzioni B, D e 1/5 di A nel reattore. Si sono introdotti i restanti 4/5 di A in un gocciolatore e 4/5 di C in un secondo gocciolatore. Si è innescata la reazione a temperatura ambiente con E e 1/10 di C. Si sono gocciolate le soluzioni A e C in un'ora e si controlla la temperatura di reazione affinché rimanga compresa tra 40 e 50° C. Terminati entrambi i gocciolamenti si è ultimata la reazione inserendo nel reattore 1/10 di C.

### 3.4.2 Sintesi XCN1B

La reazione si esegue con il sistema a caldo e con un rapporto molare (AA/AC) fra i due monomeri di 90/10. Nella tabella seguente si riporta la formulazione.

**Tabella 3.7.** Ricetta XCN1B

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	46.52	98	45.59
	ACIDO ACRILICO	224.87	99.5	223.75
	ACIDO TIOGLICOLICO	0.72	100	0.72
<b>B</b>	ACIDO TIOGLICOLICO	0.32	100	0.32
	ACQUA	234.93		
<b>C</b>	AMMONIO PERSOLFATO	5.00	100	5.00
	ACQUA	100.00		
	<b>TOTALE</b>	<b>612.36</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
			44.97	275.38

La prova si svolge mettendo all'inizio B e 1/5 di A e innescando la reazione a 70° C con 1/10 di C. In seguito si gocciolano 4/5 di A e 4/5 di C in un'ora, mantenendo la temperatura di reazione compresa tra 75 e 80° C. Alla fine si è ultimata la reazione inserendo nel reattore 1/10 di C.

### 3.4.3 Sintesi XCN2A

La polimerizzazione dei due monomeri si esegue con una concentrazione molare di aldeide cinnamica al 20% con la metodologia a freddo. Nella tabella successiva viene descritta la ricetta.

**Tabella 3.8.** Ricetta XCN2A

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	93.05	98	91.19
	ACIDO ACRILICO	199.89	99.5	198.89
	ACIDO ASCORBICO	1.00	100	1.00
	ACIDO TIOGLICOLICO	0.72	100	0.72
	ACQUA	125.00		
<b>B</b>	ACIDO TIOGLICOLICO	0.32	100	0.32
	ACQUA	427.71		
<b>C</b>	ACQUA OSSIGENATA	1.56		
	ACQUA	100.00		
<b>D</b>	ACIDO ASCORBICO	0.20	100	0.20
	ACQUA	20.00		
<b>E</b>	SOLFATO FERROSO	0.02	100	0.02
	ACQUA	5.00		
	<b>TOTALE</b>	<b>974.47</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
			30.00	292.34



Il procedimento è analogo a quello adottato nella prova XCN1A; la durata della prova è sempre di un'ora e la temperatura è mantenuta all'interno del range fra i 40 e i 50°C.

### 3.4.4 Sintesi XCN2B

Acido acrilico e aldeide cinnamica sono copolimerizzati a caldo in rapporto molare 80/20. La tabella 3.9 riporta le quantità dei reagenti utilizzati.

**Tabella 3.9.** Ricetta XCN2B

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	46.52	98	45.59
	ACIDO ACRILICO	224.87	99.5	223.75
	ACIDO TIOGLICOLICO	0.72	100	0.72
<b>B</b>	ACIDO TIOGLICOLICO	0.32	100	0.32
	ACQUA	234.93		
<b>C</b>	AMMONIO PERSOLFATO	5.00	100	5.00
	ACQUA	100.00		
		<b>TOTALE</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
		612.36	44.97	275.38

La reazione è condotta nella stessa maniera di XCN1B mantenendo la temperatura nell'intervallo 75/80°C per la durata di un'ora.

### 3.4.5 Sintesi XCN2C

Il solvente in cui sono sciolti i reagenti è il DMSO e l'iniziatore è il benzoilperossido. I monomeri acido acrilico e aldeide sono in rapporto 80/20 molare. La formulazione è presentata in tabella 3.10.

**3.10.** Ricetta XCN2C

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	70.70	98	69.28
	ACIDO ACRILICO	151.88	99.5	151.12
<b>B</b>	DMSO	196.84		
<b>C</b>	BENZOILPEROSSIDO	3.79	100	3.79
	DMSO	75.98		
		<b>TOTALE</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
		500	45	225

La polimerizzazione ha una durata di due ore e si opera ad una temperatura di 95°C. Si gocciolano le soluzioni A e C dopo aver inizialmente inserito nel reattore 1/5 di A e 1/10 di C.

### 3.4.6 Sintesi XCN3B

La sintesi con il 30% molare di aldeide si effettua solamente con il sistema reagente a caldo. La ricetta è mostrata in tabella 3.11 e la procedura è la medesima di XCN2B.

3.11. Ricetta XCN3B

		Peso [g]	Purezza [%]	Residuo secco (RS) [g]
<b>A</b>	ALDEIDE CINNAMICA	139.58	98	136.79
	ACIDO ACRILICO	175.26	99.5	174.38
	ACIDO TIOGLICOLICO	0.72	100	0.72
<b>B</b>	ACIDO TIOGLICOLICO	0.32	100	0.32
	ACQUA	308.48		
<b>C</b>	AMMONIO PERSOLFATO	5.00	100	5.00
	ACQUA	75.00		
	<b>TOTALE</b>	<b>704.36</b>	<b>% RS</b>	<b>TOTALE</b>
		704.36	53.55	377.21

### 3.5 Ossidazione del gruppo aldeidico

La possibilità che il gruppo aldeidico possa venire ossidato durante la reazione potrebbe rappresentare un problema importante in quanto, se ciò accadesse, si perderebbe la capacità conciante del polimero dal momento che il gruppo funzionale che prevalentemente si lega alle ammine del collagene è proprio quello aldeidico. La scelta di sintetizzare alcuni copolimeri con metodologia “a freddo” trova la sua giustificazione proprio in tale problematica: mantenendo la temperatura più bassa e operando in un ambiente riducente si vuole essenzialmente scongiurare il rischio di ossidazione del gruppo aldeidico. D'altra parte si è comunque voluto verificare che, in queste condizioni, non si avesse ossidazione del gruppo aldeidico. Dall'analisi della letteratura [8] è inoltre emerso che, mentre le aldeidi sature con numero di atomi di carbonio maggiore di quattro, sono facilmente ossidabili, le aldeidi insature, ancor più se il doppio legame è coniugato con un anello aromatico, sono difficilmente ossidabili, anche a temperature superiori alla temperatura ambiente.

Pertanto, per analizzare il problema si sono realizzate delle prove sperimentali in ambiente fortemente ossidante con aldeide cinnamica, ossia aldeide insatura con doppio legame coniugato ad anello aromatico, e esanale, ovvero aldeide satura con numero di atomi di carbonio maggiore pari a sei. L'obiettivo è la valutazione dell'ossidazione di un'aldeide insatura (cinnamaldeide) e una satura (esanale) attraverso l'analisi dei picchi d'assorbimento del carbonile, aldeidico o acido, con la spettroscopia FT-IR: infatti, nel caso in cui il gruppo aldeidico venga ossidato, questo si trasforma in acido carbossilico.

Le prove sono eseguite mescolando in un becker 10 g di aldeide e una quantità di acqua ossigenata pari al 10% in peso. La soluzione, agitata con una piastra magnetica ad una velocità di circa 200 giri/min, è lasciata a temperatura ambiente per un'ora e mezza e riscaldata a circa 80°C nella mezz'ora finale. Si effettuano quattro campionamenti a distanza di mezz'ora ciascuno per valutare l'eventuale ossidazione

#### 3.5.1 Prova di ossidazione dell'Aldeide Cinnamica

In primo luogo bisogna valutare i picchi significativi presenti nell'aldeide per poter effettuare il successivo confronto del corrispondente ossidato.

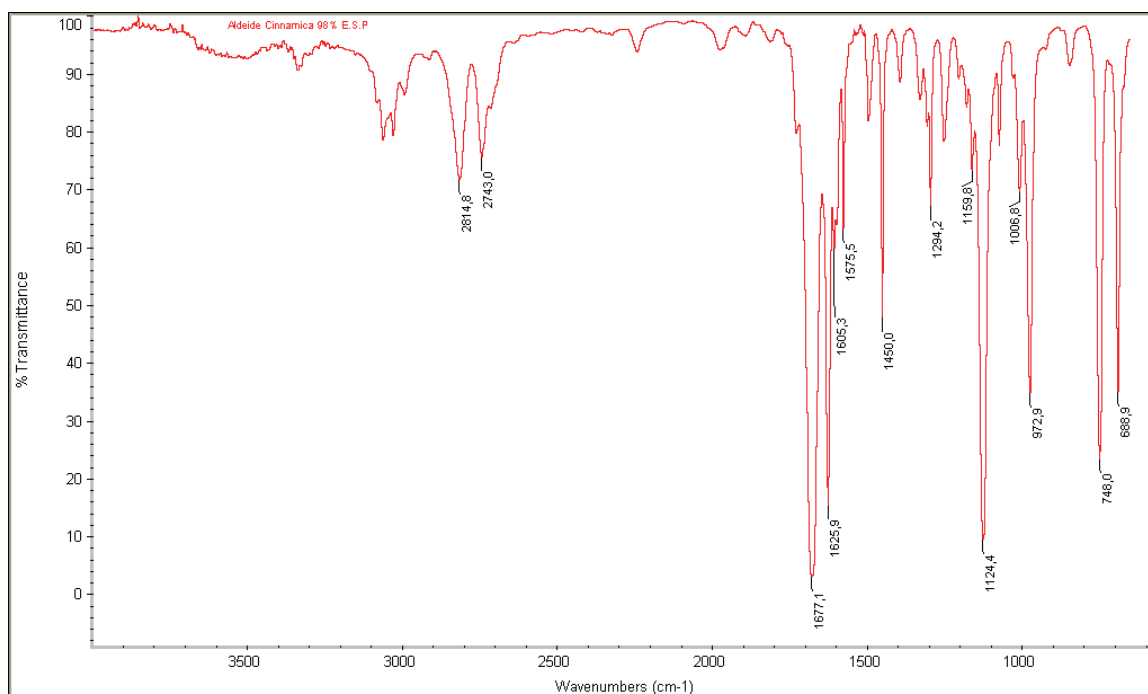
La determinazione si esegue confrontando lo spettro ottenuto in laboratorio con quelli forniti dalla banca dati [1.1] e dalla letteratura [9].

Nella tabella seguente si riportano i legami utilizzati per effettuare il riconoscimento.

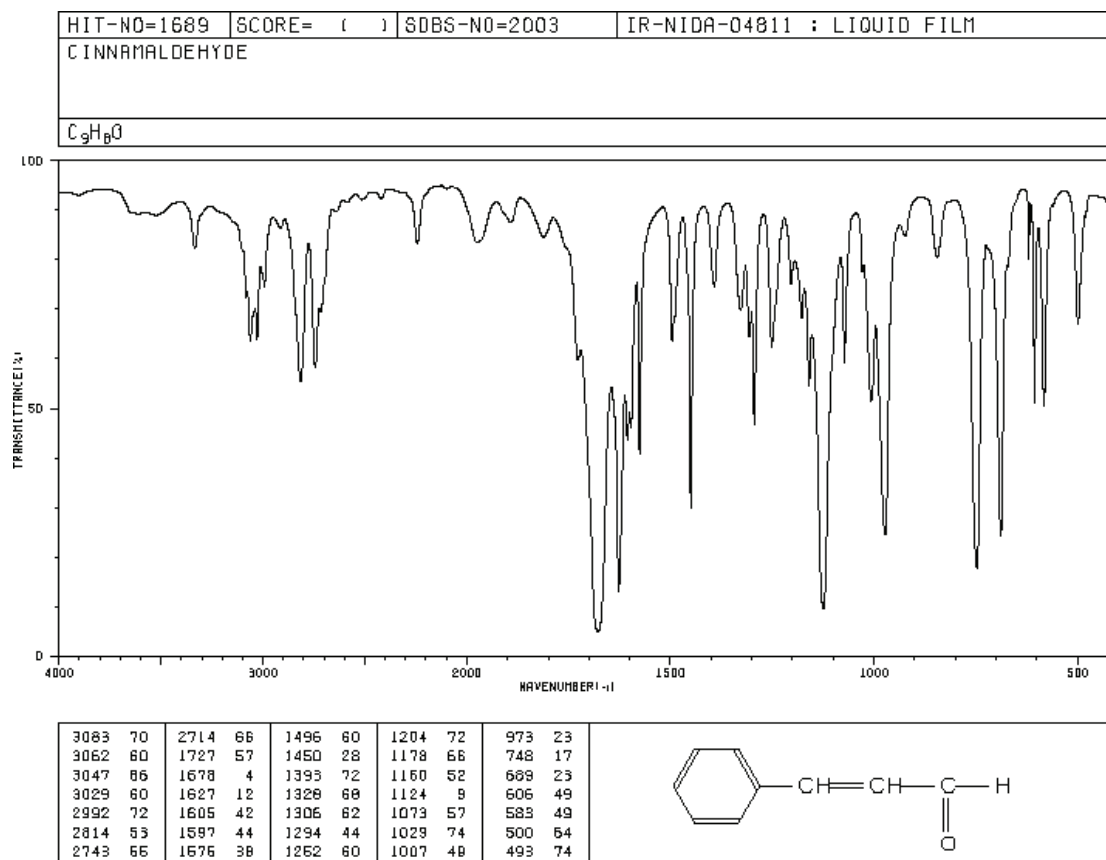
**Tabella 3.12.** Numeri d'onda dell'Aldeide Cinnamica

Legami	Laboratorio	SDBS	Articolo
C=O	1677,1cm <sup>-1</sup>	1677 cm <sup>-1</sup>	1675 cm <sup>-1</sup>
C=C	1625 cm <sup>-1</sup>	1627 cm <sup>-1</sup>	1627 cm <sup>-1</sup>
C-H Aldeidico	2743/2814 cm <sup>-1</sup>	2743/2814 cm <sup>-1</sup>	2743/2814 cm <sup>-1</sup>

Le figure 3.2 e 3.3 mostrano gli spettri rispettivamente ricavati in laboratorio e dalla banca dati [1.1]. Analizzando i picchi di assorbimento si può quindi riconoscere la corrispondenza tra i dati sperimentali e quelli di letteratura.



**Figura 3.2.** Aldeide Cinnamica utilizzata nelle polimerizzazioni



**Figura 3.3.** Aldeide Cinnamica Banca Dati

Per verificare la reazione di ossidazione dell'aldeide a suo corrispettivo acido, si è innanzitutto reperito lo spettro dell'acido Cinnamico dalla letteratura. Le fonti sono la banca dati [1.1] e l'articolo [10].

Gli assorbimenti utilizzati per individuare l'acido sono riportati in tabella 3.13.

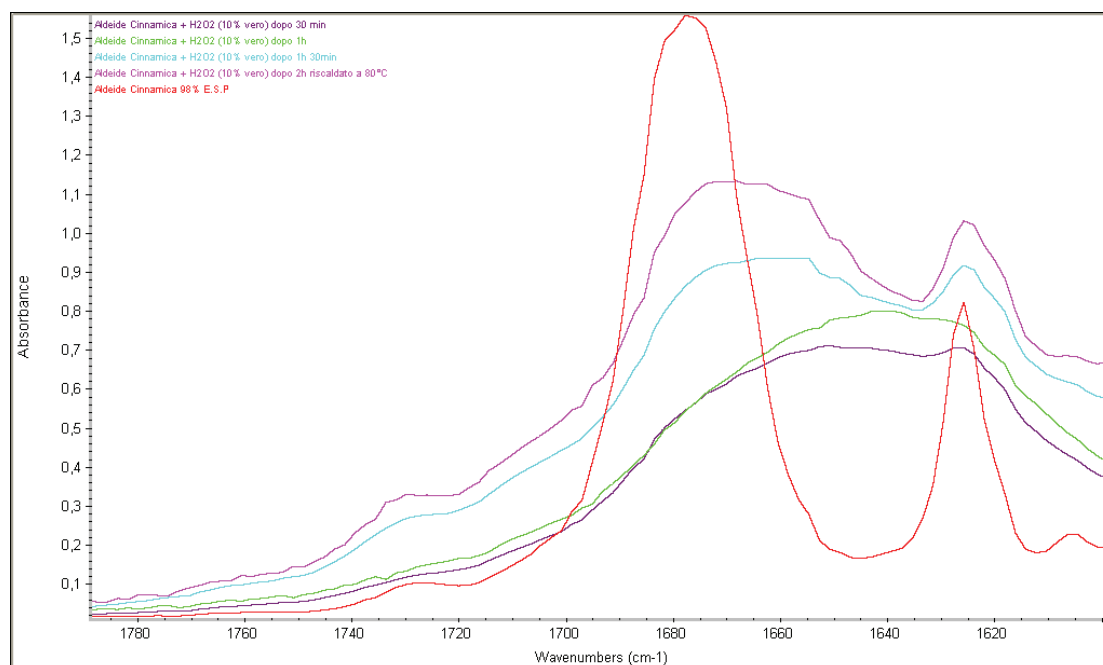
**Tabella 3.13** Riconoscimento Numeri d'onda dell'Acido Cinnamico

Legami	SDBS	Articolo
C=O	1680 cm <sup>-1</sup>	1682 cm <sup>-1</sup>
C=C	1628 cm <sup>-1</sup>	1627 cm <sup>-1</sup>
C-O carbossilico	1316/1207 cm <sup>-1</sup>	1316/1209 cm <sup>-1</sup>

Per determinare l'effettiva ossidazione si eseguono le seguenti verifiche:

- Posizione picco carbonilico
- Rapporto fra il picco carbonilico dell'aldeide e il picco carbonilico dell'acido a 1727cm<sup>-1</sup> con quelli relativi agli idrogeni del fenile (gruppo non coinvolto nella reazione)
- Rapporto picco carbonile aldeide e dell'acido

Per quanto riguarda il picco carbonilico aldeidico si può notare dalla figura 3.4 che esso si sposta verso valori di numero d'onda più bassi rispetto a quelli che ci si potrebbe aspettare. Nell'ultima mezz'ora, invece, i picchi tornano verso sinistra con una forma simile a quelli dell'aldeide di partenza.



**Figura 3.4.** Variazione picchi del carbonile durante ossidazione aldeide Cinnamica

Si è considerato, inoltre, la variazione del picco del legame carbonilico dell'aldeide e quello presente al numero d'onda  $1727\text{ cm}^{-1}$  (picco carbonilico dell'acido) con quelli relativi agli idrogeni che nel fenile ( $1605,3\text{ cm}^{-1}$ ). I grafici seguenti mostrano il rapporto fra i picchi presi in esame valutandoli attraverso una linea di base i cui numeri d'onda d'appoggio sono

$1791,4\text{ cm}^{-1}$  e  $1523,1\text{ cm}^{-1}$ . Con il campionamento n°1 si intende l'aldeide pura mentre i seguenti sono relativi ai prelievi successivi.

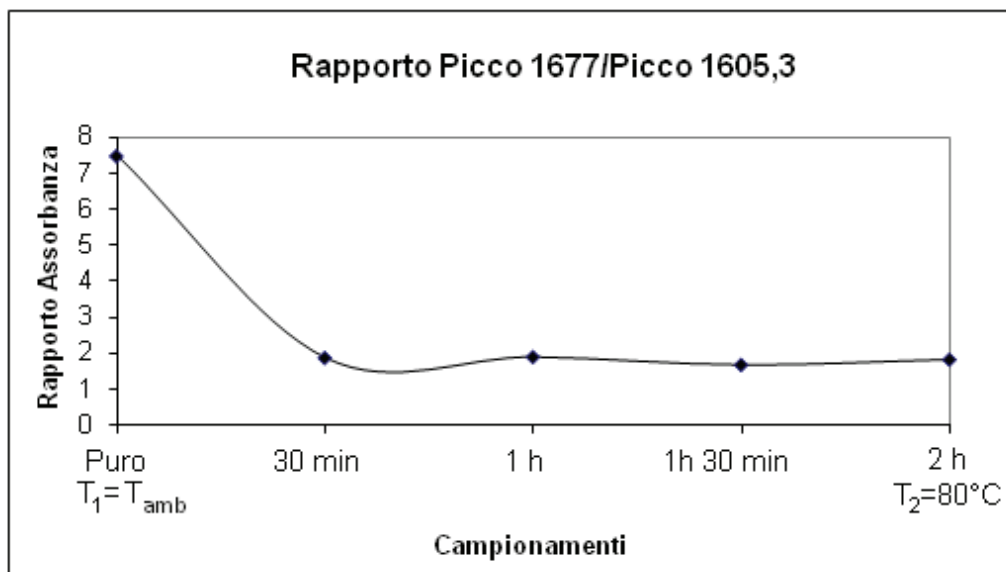


Figura 3.5. Andamento rapporto fra picco carbonile aldeidico e picco 1605,3

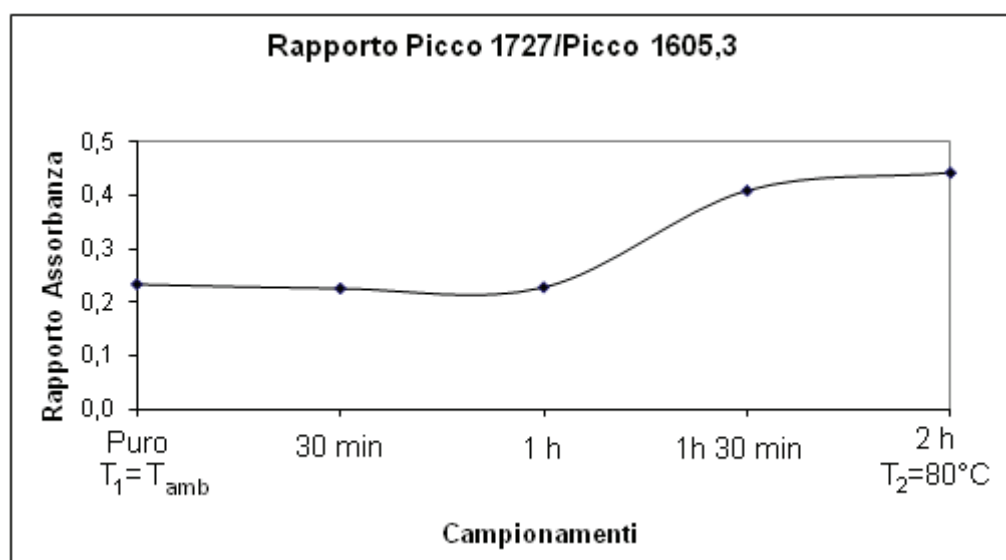


Figura 3.6. Andamento rapporto fra picco 1727 e picco 1605,3

La figura 3.7 evidenzia, invece, il rapporto fra il picco carbonilico dell'aldeide e quello dell'acido.

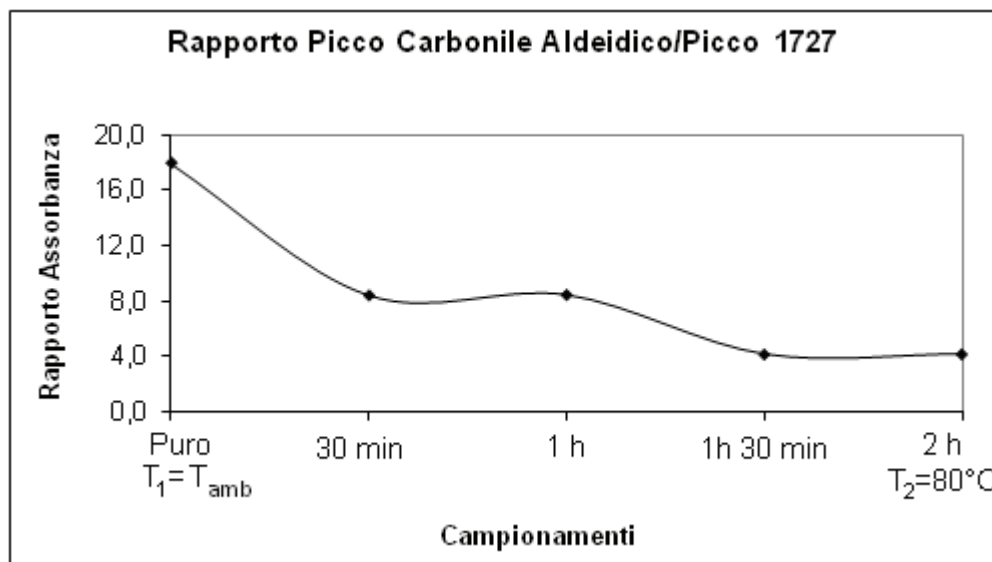


Figura 3.7. Andamento rapporto Picco Carbonile Aldeidico/ Picco 1727

Se il campione di aldeide si ossidasse si dovrebbe osservare che il picco del carbonile aldeidico si abbassa mentre quello del carbonile dell'acido ( $1727\text{ cm}^{-1}$ ) si alza. Dalla figura 3.5 si nota un diminuzione del picco carbonilico dell'aldeide rispetto all'idrogeno del fenile che rimane costante durante la reazione in accordo con quello che ci si aspetta. Per quanto riguarda il rapporto che considera il picco dell'acido a  $1727\text{ cm}^{-1}$ , si osserva una piccolo aumento finale nel grafico 3.6. Considerando infine il rapporto fra i picchi carbonilici

(Figura 3.7) si vede che esso diminuisce, anche se continua a prevalere il picco del carbonile aldeidico. In conclusione, si può sottolineare, dunque, che le prove non hanno rilevato l'ossidazione completa del campione ad acido cinnamico. Probabilmente una ridotta parte si è parzialmente ossidata, ma sicuramente in queste condizioni vi è ancora presenza di aldeide.

Considerato che le quantità di ossidante utilizzate in questi test sono estremamente più elevate rispetto a quelle utilizzate durante le reazioni di polimerizzazione, si può pertanto ritenere che, nelle condizioni di reazioni si abbia, al limite, una trascurabile ossidazione del gruppo aldeidico, sia che si operi con il sistema "a freddo", sia che si operi con il sistema "a caldo".



### 3.5.2 Prova di ossidazione dell'Esanale

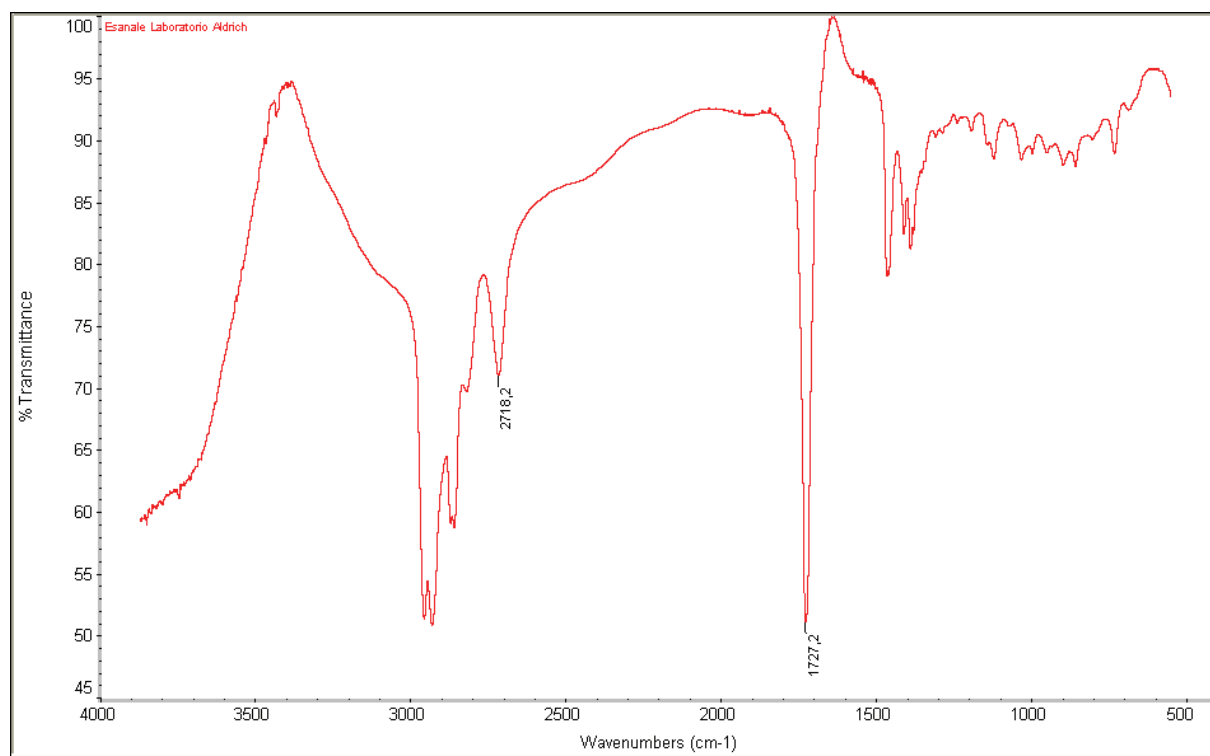
A ulteriore riprova di quanto inizialmente asserito sulla facilità di ossidazione di aldeidi sature, a differenza delle insature, e per provare la bontà del metodo sperimentale sviluppato per analizzare l'ossidazione delle aldeidi mediante FTIR, si sono condotte prove analoghe a quanto appena riportato anche per l'esanale.

Il riconoscimento dello spettro dell'aldeide avviene attraverso il raffronto con quello presente nella banca dati [1.1] e i picchi esaminati si possono osservare in tabella 3.14.

**Tabella 3.14.** Picchi di riconoscimento dell'Esanale

Legami	Laboratorio	SDBS
C=O	1727 cm <sup>-1</sup>	1730 cm <sup>-1</sup>
C-H Aldeidico	2718 cm <sup>-1</sup>	2716 cm <sup>-1</sup>

Le figure 3.8 e 3.9 mostrano gli spettri ricavati rispettivamente in laboratorio e dalla banca dati.



**Figura 3.8.** Spettro FT-IR Esanale Laboratorio

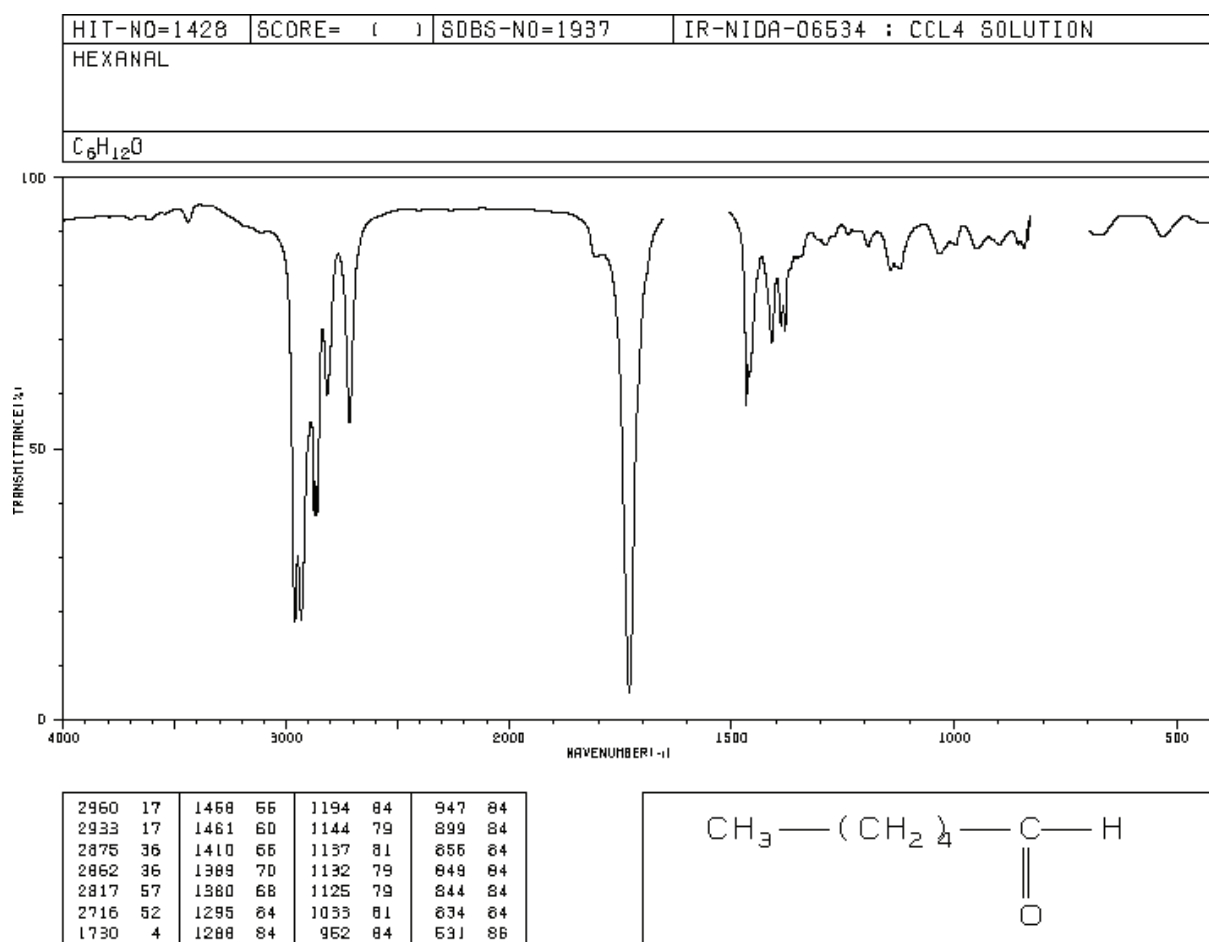


Figura 3.9. Spettro FT-IR Esanale banca dati

Per valutare l'ossidazione dell'aldeide si sono considerati i picchi di riconoscimento dell'acido esanoico descritti reperibili nella banca dati [1.1] e nel sito web [1.2].

Nella tabella 3.15 si riportano i picchi di riconoscimento dell'acido esanoico.

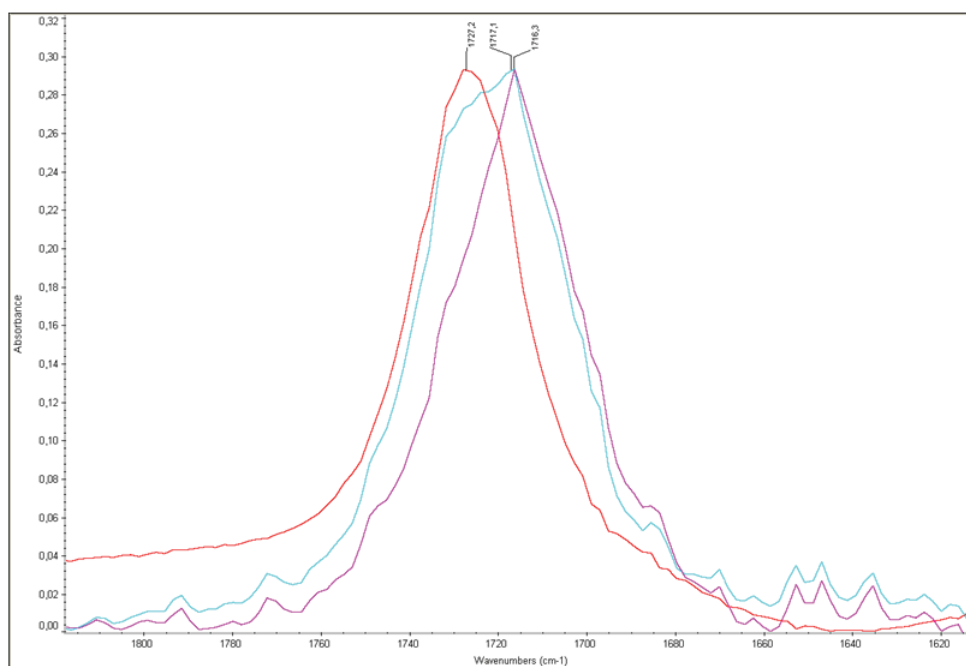
Tabella 3.15. Picchi di riconoscimento dell'Acido Esanoico

Legami	SDBS	Orgchem Colorado
C=O	1711 cm <sup>-1</sup>	1721 cm <sup>-1</sup>
C-O	1293 cm <sup>-1</sup>	1296 cm <sup>-1</sup>
O-H	1414/937 cm <sup>-1</sup>	1419/948 cm <sup>-1</sup>

La determinazione dell'ossidazione dell'aldeide si stabilisce mediante:

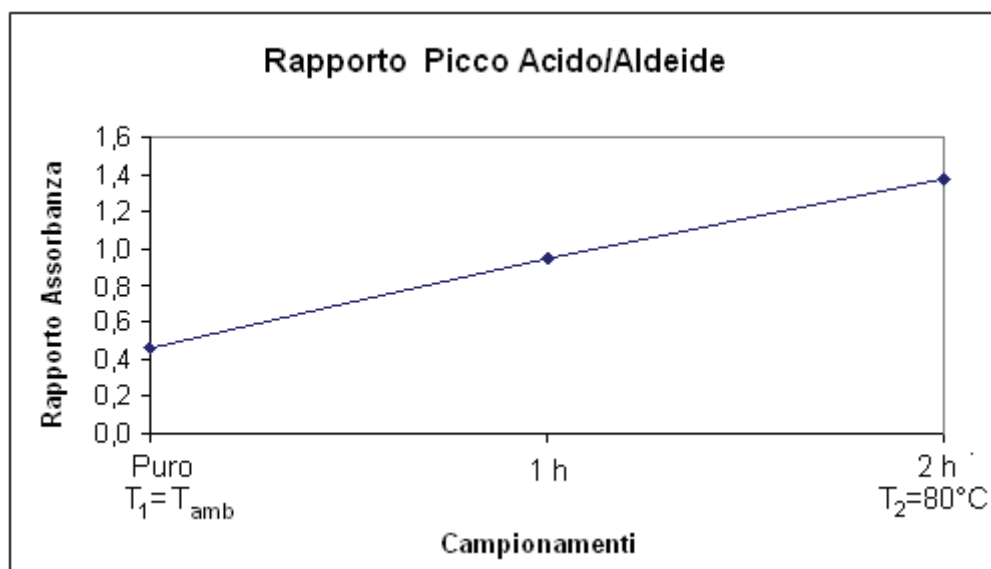
- a) Posizione del picco carbonilico
- b) Rapporto fra i picchi del carbonile aldeidico con quello dell'acido

La figura 3.12 evidenzia lo spostamento del picco carbonilico durante la prova. Si può vedere infatti che esso si sposta verso numeri d'onda più bassi fino ad arrivare 1716 cm<sup>-1</sup> nell'ultimo campionamento.



**Figura 3.10.** Variazione picchi del carbonile durante ossidazione Esanale

La figura seguente (3.10) analizza, invece, il rapporto tra le assorbanze del carbonile dell'acido con quello dell'aldeide. Si può notare un aumento progressivo del rapporto che denota, quindi, un innalzamento dell'altezza del picco dell'acido, ossia la formazione di acido carbossilico.



**Figura 3.11.** Andamento rapporto Picco Carbonile Acido/Aldeide

Dalle osservazioni precedenti si può sostenere che l'esanale si è ossidata.

Si conclude dunque che, in condizioni operative più estreme rispetto a quelle utilizzate durante le sintesi, l'aldeide cinnamica ha molta difficoltà ad ossidarsi mentre l'esanale si ossida con molta più facilità.

Si può quindi confermare la tesi iniziale, ossia che il doppio legame e il fenile della cinnamaldeide disattivino il carbonile aldeidico in maniera tale da non poter essere ossidato nelle condizioni adoperate nella prova e di conseguenza anche durante la polimerizzazione.

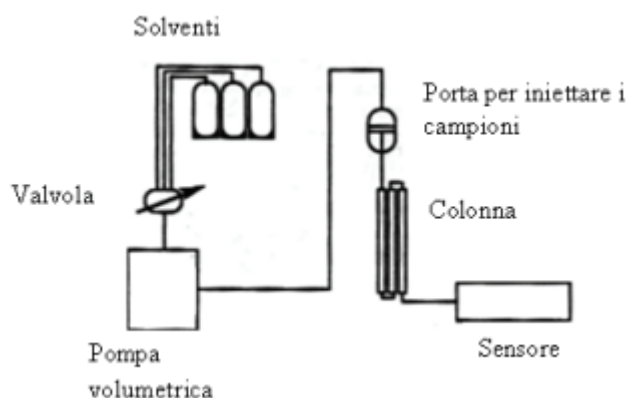
# Capitolo 4

## Caratterizzazione del Copolimero

Il capitolo tratta delle tecniche di caratterizzazione utilizzate per determinare le caratteristiche del polimero, accertare se l'aldeide cinnamica è legata in catena con l'acido acrilico e individuare quantitativamente la resa di reazione. Le metodologie adoperate sono la cromatografia di permeazione su gel (GPC), la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone (H-NMR), l'analisi termogravimetrica (TGA) e la spettroscopia in trasformata di Fourier (FT-IR).

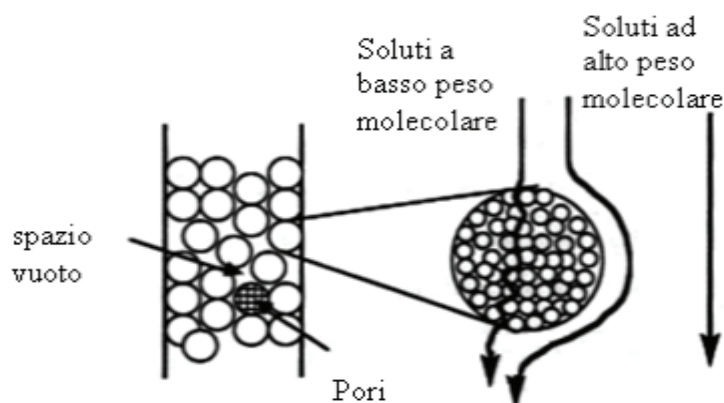
### 4.1 Cromatografia di permeazione su gel (GPC)

La cromatografia di permeazione su gel (GPC) è una tecnica che consente di determinare la distribuzione di peso molecolare del polimero. Lo strumento è costituito da una pompa volumetrica, una colonna riempita di particelle porose in divinilbenzene ed un rivelatore ad indice di rifrazione.



**Figura 4.1.** Schema di un'apparecchiatura per analisi GPC

La separazione dei diversi pesi molecolari è dovuta al fatto che le molecole più grandi non penetrano nei pori e di conseguenza escono dalla colonna in tempi più brevi di quelli a basso peso molecolare. I campioni sono sciolti nello stesso solvente carrier del sistema, filtrati e quindi iniettati.



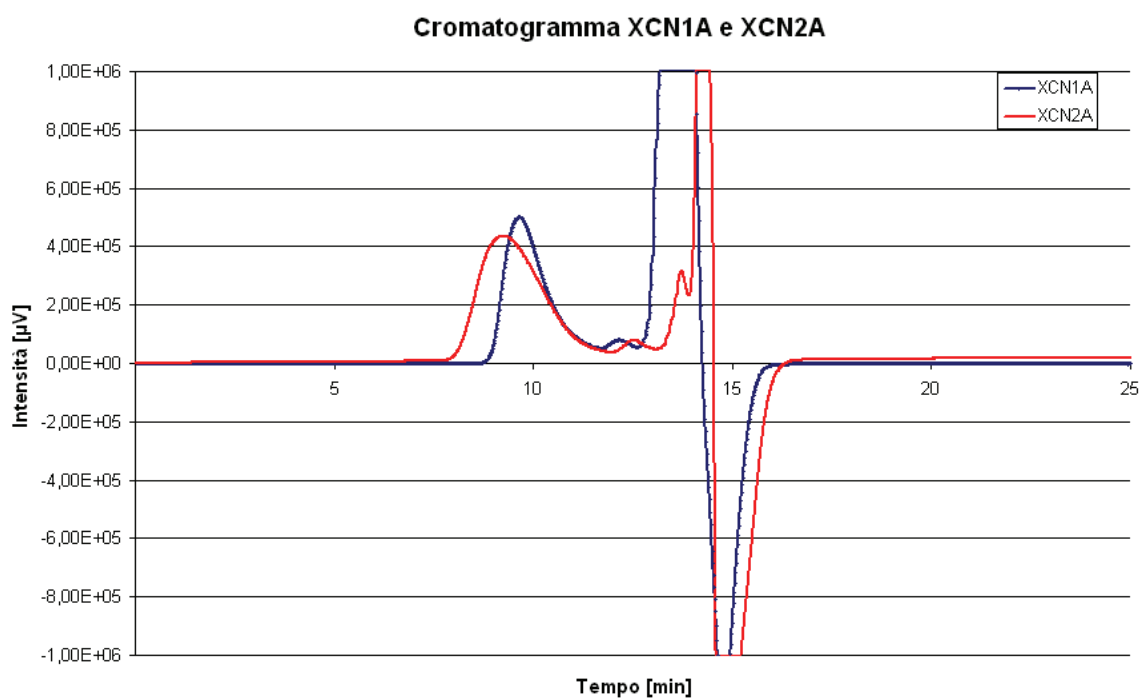
**Figura 4.2.** Schema di rilevazione del peso molecolare di un analisi GPC.

All'uscita della colonna, la soluzione viene analizzata dal rivelatore che riporta un segnale la cui intensità è proporzionale alla concentrazione del polimero. Il risultato dell'analisi è un grafico dell'intensità del segnale (microVolt) in funzione del tempo. Per convertire i tempi di eluizione in pesi molecolari ci si riferisce a curve di taratura, ottenute facendo passare in colonna degli standard di polistirene monodisperso e a peso molecolare noto.

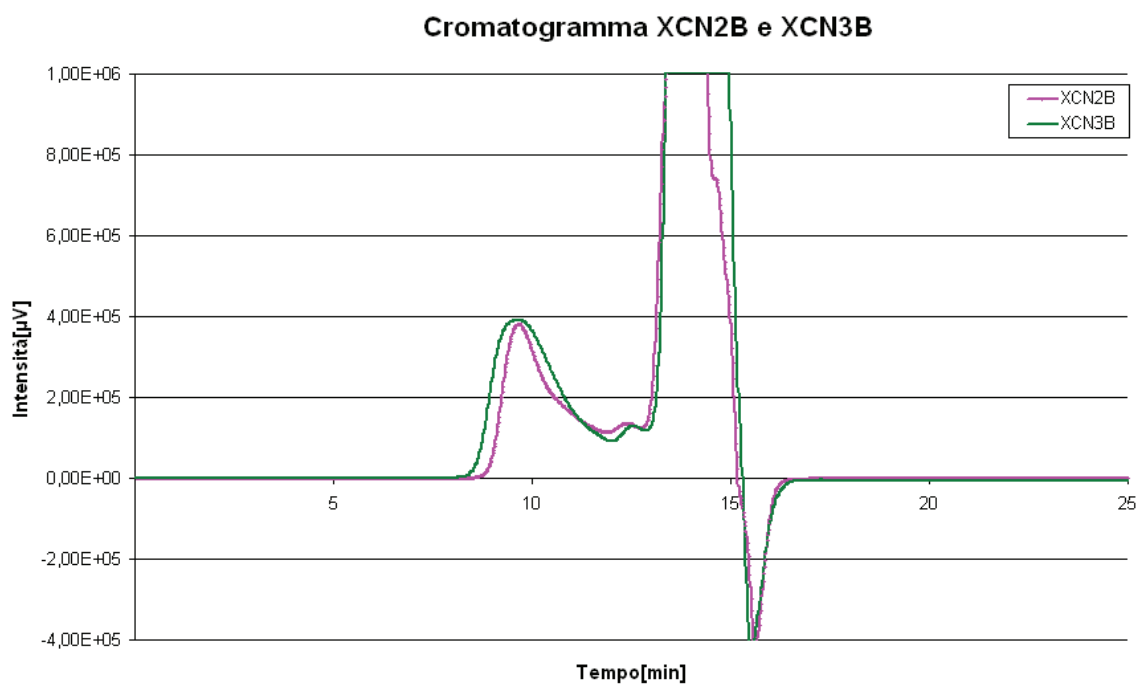
In questo lavoro, le prove sono condotte usando una pompa Jasco PU-980 collegata ad un rivelatore ad indice di rifrazione Jasco RI-830. Il sistema comprende una colonna di separazione Jordi con riempimento in divinilbenzene di lunghezza pari a 250 mm e diametro 10 mm, le cui particelle misurano 5  $\mu\text{m}$  con pori 10000  $\text{Å}$  di grandezza. Il range di separazione arriva fino a 1 milione di pesi molecolari. Le condizioni operative prevedono una temperatura di 40°C, portata di 1 ml/min e una pressione pari a 27 kg/cm<sup>2</sup>. Il carrier adoperato è il tetraidrofurano (THF) e le soluzioni da iniettare hanno una concentrazione di campione del 5% in peso.

#### 4.1.1 *Determinazione dei pesi molecolari del copolimero*

Le sintesi esaminate sono: XCN1A, XCN2A, XCN2B, XCN3B. Le soluzioni da iniettare contengono il prodotto di reazione in soluzione acquosa. Le figure 4.3 e 4.4 mostrano i cromatogrammi dei quattro campioni. Si può notare, innanzitutto, che tutte le curve presentano due picchi a tempi di eluizione rispettivamente di circa nove e dodici minuti. Il primo ha un'intensità elevata mentre il secondo, che esce vicino ai tempi dell'eluente ha un'intensità bassa.

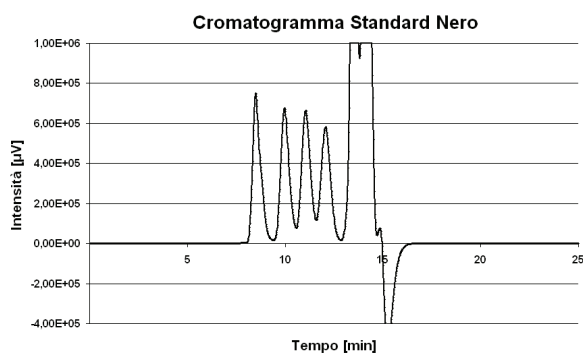


**Figura 4.3.** Cromatogramma dei campioni XCN1A e XCN2A



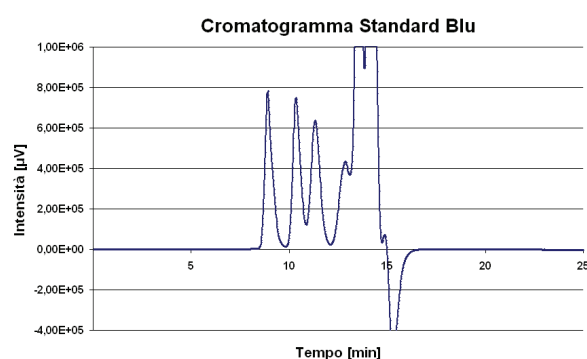
**Figura 3.4.** Cromatogramma dei campioni XCN2B e XCN3B

I pesi molecolari sono calcolati usando una curva di calibrazione ricavata da campioni standard di polistirene monodisperso. Si sono iniettati tre diversi riferimenti (Nero, Blu e Giallo) ciascuno comprendente quattro pesi molecolari noti. In figura 4.5 si possono vedere i cromatogrammi e le tabelle con i relativi tempi di eluizione dei singoli picchi ciascuno associato al peso molecolare numerico noto.



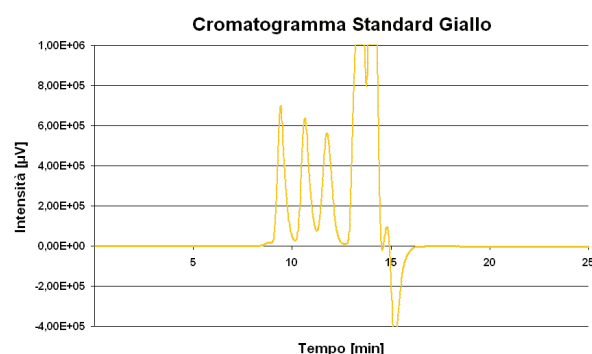
n° picco	Tempo [min]	Mn
1	8,50	64000
2	9,97	14700
3	11,05	4620
4	12,07	1100

**Figura 4.5.** Cromatogramma e tabella con tempi eluizione dello Standard Nero



n° picco	Tempo [min]	Mn
1	8,92	42000
2	10,37	10000
3	11,33	3260
4	12,87	435

**Figura 4.6.** Cromatogramma e tabella con tempi eluizione dello Standard BluNero

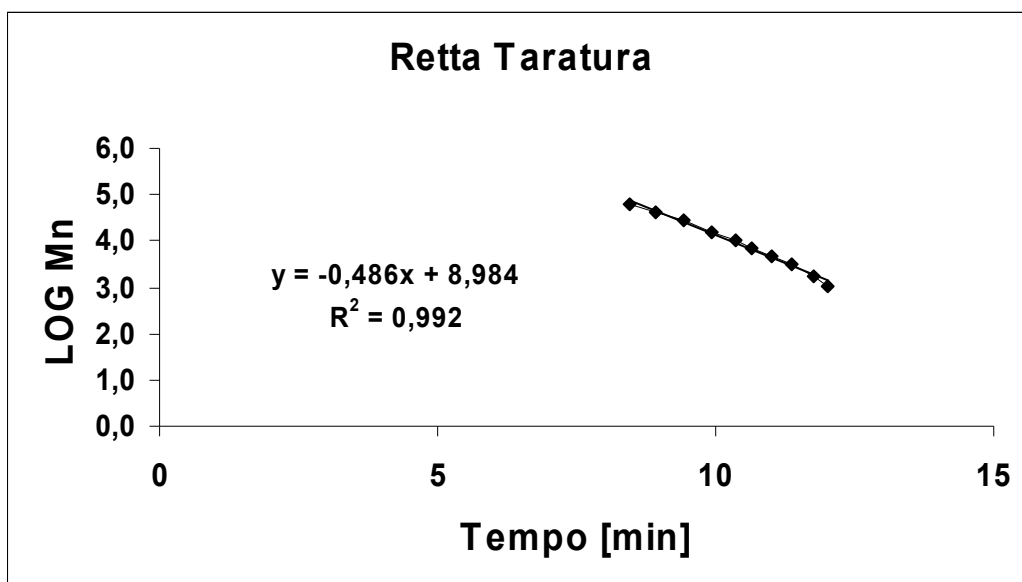


n° picco	Tempo [min]	Mn
1	9,42	26600
2	10,65	6700
3	11,77	1790

**Figura 4.7.** Cromatogramma e tabella con tempi eluizione dell Standard Giallo



Dai grafici si deve notare che i pesi sotto 400 dalton non vengono risolti con questa colonna per cui nell'analisi successiva non si tiene conto del quarto picco dello standard giallo con valore pari a 300 dalton. La retta di taratura, come si può notare in figura 4.8, si ottiene graficando il logaritmo in base dieci del peso molecolare contro il tempo di eluizione.



**Figura 4.8.** Retta di Taratura per le prove GPC

I dati risultano efficacemente fittati da una retta la cui equazione è:

$$y = -0,486x + 8,984 \quad (4.1)$$

La retta di interpolazione risulta essere confidente nell'intervallo di dati considerato visto che il coefficiente di correlazione ha un valore molto elevato pari a 0,992. Si possono ora ricavare i pesi molecolari dei copolimeri ottenuti nelle sintesi a partire dai tempi di eluizione.

**Tabella 4.1.** Calcolo dei pesi molecolari delle prove di sintesi mediante retta di taratura

Prova	Tempo [min]	Mn
XCN1A	9,65	19531,7
	12,15	1187,8
XCN2A	9,25	30570,3
	12,53	773,5
XCN2B	9,65	19531,7
	12,37	931,5
XCN3B	9,63	19907,1
	12,55	758,9

Un'ulteriore conferma dei risultati ottenuti si ha calcolando i pesi molecolari attraverso la curva di calibrazione universale che mette in relazione la viscosità intrinseca  $[\eta]$  e il peso molecolare  $M_n$ .

Per realizzarla si impiega l'equazione di Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S):

$$[\eta] = K \cdot M_n^a, \quad (4.2)$$

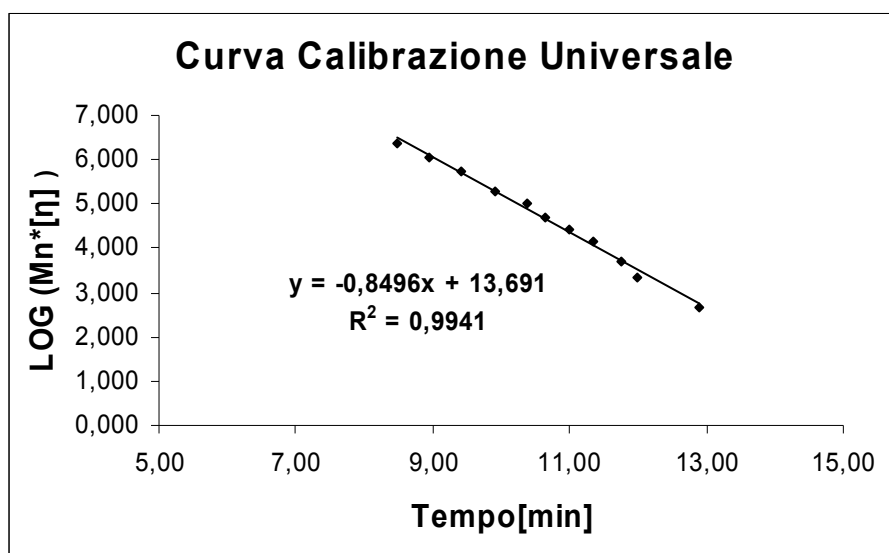
dove  $K$  ed " $a$ " sono dei parametri che dipendono dal sistema polimero-solvente e dalla temperatura.

In primo luogo si ricavano le costanti in letteratura [.] del sistema polistirene-THF a 25°C:

$$K_{PS} = 0,01363$$

$$a_{PS} = 0,713$$

Conoscendo i pesi molecolari medi numerici degli standard si calcolano le viscosità intrinseche e si riporta in grafico (figura 4.9) il logaritmo in base dieci del peso molecolare per la viscosità intrinseca contro il tempo.



**Figura 4.9.** Curva di Calibrazione Universale ricavata dai parametri M-H-S del sistema Polistirene-THF

Il modello che interpola i dati è consistente visto l'elevato valore del coefficiente  $R^2$ .

Dai parametri M-H-S del sistema (Acido Acrilico/Aldeide Cinnamica)-THF alla stessa temperatura [11] si calcolano i pesi che sono mostrati in tabella 4.2.

$$K_{AA/AC} = 0,00831$$

$$a_{AA/AC} = 0,758$$

**Tabella 4.2.** Calcolo dei pesi molecolari delle prove di sintesi mediante Curva di Calibrazione Universale

Prova	Tempo [min]	Mn
XCN1A	9,65	20304,8
	12,15	1257,2
XCN2A	9,25	31689,1
	12,53	820,9
XCN2B	9,65	20304,8
	12,37	987,5
XCN3B	9,63	20692,6
	12,55	805,6

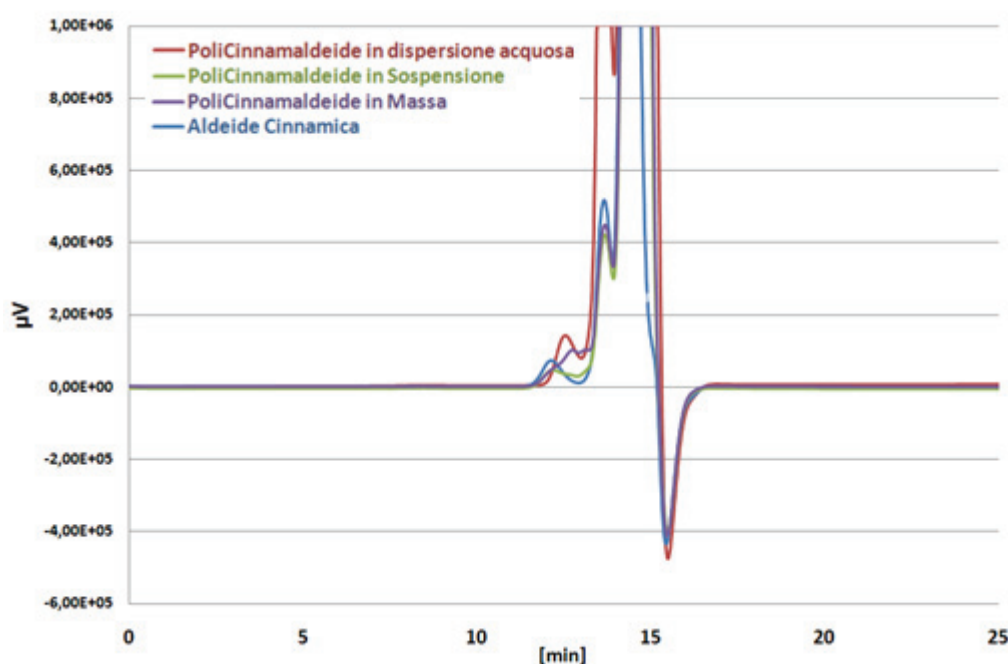
I pesi molecolari trovati con la curva di calibrazione universale sono molto simili a quelli misurati con il metodo della retta di taratura. I risultati sono pertanto attendibili e si può concludere che le reazioni considerate formano del polimero con pesi che vanno dai 20000 ai 30000 dalton e degli oligomeri con peso circa 1000 dalton (anche se, come verrà meglio chiarito nel paragrafo successivo, questo picco è relativo ad aldeide non reagita). Tuttavia si deve concludere che questa tecnica non permette di stabilire se molecole di aldeide cinnamica siano reagite con l'acido acrilico e si siano legate per formare il copolimero desiderato.

#### 4.1.2 *Determinazione dei pesi molecolari delle sintesi di PoliCinnamaldeide*

Si è considerata la capacità di omopolimerizzare dell'aldeide cinnamica con metodi di reazione differenti attraverso il calcolo dei pesi molecolari. Le reazioni prese in esame sono:

- Polimerizzazione in soluzione acquosa
- Polimerizzazione in sospensione
- Polimerizzazione in massa

Si sono iniettate le soluzioni in THF al 5% in peso delle sintesi insieme ad una di aldeide monomero. Nel cromatogramma in figura 4.10 si osservano le curve ottenute.



**Figura 4.10.** Cromatogrammi delle sintesi di Omopolimerizzazione e aldeide Cinnamica monomero

Dal grafico si può stabilire innanzitutto che i campioni delle diverse sintesi hanno lo stesso andamento dell'aldeide cinnamica. Si deduce dunque che non si è riuscito ad ottenere del polimero e che quindi nelle sintesi delle varie prove non si sono raggiunte le condizioni necessarie ad attivare il doppio legame per polimerizzare l'aldeide. In tutte le prove, infatti, si evidenzia un unico picco a tempi di eluizione pari a dodici minuti. Dai calcoli precedentemente effettuati essi corrisponderebbero ad oligomeri con peso molecolare pari 700-1000. Visto che il range di separazione della colonna è molto ampio e pari a un milione, si può ritenere che la risoluzione nel limite inferiore sia poco efficace e pertanto si può ragionevolmente affermare che questo picco sia relativo all'aldeide pura. Si può concludere inoltre che il picco che esce a dodici secondi nei copolimeri è relativo all'aldeide non reagita e non a degli oligomeri.

## 4.2 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone

La risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica particolare che permette di analizzare la struttura chimica di una sostanza: essa sfrutta il principio per cui i nuclei degli atomi di alcuni elementi, se sottoposti a un campo magnetico esterno, si orientano nella direzione del campo imposto. In generale ogni nucleo è dotato di uno specifico numero di spin ( $I$ ), ad esempio  $I=0,1/2,1,3/2\dots$ , che dipende dal numero di massa e dal numero atomico. I nuclei che possiedono spin non intero, ruotando, danno origine ad un campo magnetico elementare  $\mu$ , che li rende simili a piccoli magneti.

I nuclei degli isotopi più comuni di ossigeno e carbonio ( $^{16}\text{O}$  e  $^{12}\text{C}$ ) non sono magnetici ( $I=0$ ) e non danno luogo a fenomeni di risonanza magnetica nucleare; gli atomi più utilizzati per questo tipo di analisi, e che sono comunemente presenti nei polimeri, sono  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , i quali sono dotati di numero di spin pari a  $1/2$ . Se si introduce un nucleo magnetico in un campo magnetico uniforme imposto dall'esterno, il nucleo si orienterà in una delle due sole possibili direzioni, corrispondenti ad un livello energetico di  $\pm \mu\text{H}_0$  (dove  $\text{H}_0$  è l'intensità del campo magnetico esterno). L'orientazione a bassa energia corrisponde alla situazione in cui il momento magnetico del nucleo è allineato in modo parallelo al campo magnetico esterno, l'orientazione ad alta energia si verifica invece quando il momento magnetico del nucleo risulta antiparallelo al campo esterno. Il passaggio di un nucleo da una possibile orientazione all'altra è il risultato dell'assorbimento o dell'emissione di una certa quantità di energia, pari a  $E=h\nu=2\mu\text{H}_0$  dove  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  è la frequenza della radiazione elettromagnetica che viene assorbita o emessa.

Se la frequenza di risonanza fosse la stessa per tutti i nuclei dello stesso tipo di una molecola, si osserverebbe nello spettro di risonanza un singolo picco per ogni specie atomica presente. In realtà non è così: è possibile osservare lievi differenze nella frequenza di risonanza NMR di uno stesso atomo al variare dei gruppi presenti nella molecola. Gli elettroni circostanti, infatti, schermano il nucleo in modo differente, a seconda della struttura chimica, quindi il campo magnetico effettivamente avvertito da un nucleo non è identico a quello imposto dall'esterno. Per distinguere queste sottili differenze si usa uno spettrometro NMR che è costituito da un elettromagnete molto potente che stabilisce un campo magnetico stabile ed omogeneo, un emettitore di onde radio, un ricevitore ed un'apparecchiatura in grado di variare la frequenza della radiazione in un intervallo ristretto.

Lo scostamento della frequenza di risonanza dei nuclei rispetto ad un certa molecola assunta come standard prende il nome di chemical shift. Questa grandezza viene espressa in forma adimensionale come:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{(\nu_r - \nu)}{\nu_r} \cdot 10^6, \quad (4.3)$$

dove  $\nu_r$  è la frequenza di risonanza di un particolare nucleo di riferimento, e  $\nu$  è la frequenza di risonanza del campione considerato.

Tipicamente per il nucleo dell'atomo di  $^1\text{H}$  e per gran parte delle molecole organiche, risulta compresa nell'intervallo 0-10 ppm. L'analisi NMR sul nucleo  $^{13}\text{C}$  è possibile ma abbastanza difficile, questo perché la maggior parte del carbonio presente in natura (99,89 %) è  $^{12}\text{C}$  (non dà fenomeni di risonanza magnetica nucleare), quindi solo pochi atomi di carbonio si orienteranno, di conseguenza si ridurrà il rapporto tra il segnale ed il rumore di fondo.

In uno spettro  $^1\text{H-NMR}$  si può notare che ad atomi di idrogeno con “intorni chimici” diversi corrispondono picchi diversi; inoltre, dall’area sottesa da ogni picco, la quale non ha valore in senso assoluto, poiché varia a seconda della concentrazione della soluzione, possiamo determinare il rapporto tra i vari tipi di atomi di idrogeno presenti. L’area di un picco infatti, è indipendente dalla struttura a cui è legato l’idrogeno corrispondente, dipende solo dalla frequenza con cui tale atomo è ripetuto all’interno della molecola. Dividendo poi l’area di ogni picco per il numero di idrogeni a cui corrisponde, si ottengono valori perfettamente confrontabili con quelli dati dalla formula chimica che corrisponde al polimero analizzato.

Il suo utilizzo permette di ricavare delle informazioni importanti per il riconoscimento analitico e strutturale dei polimeri. In particolare si è una tecnica molto utile per comprendere se l’aldeide cinnamica sia entrata nella catena di poli(acido acrilico) durante la reazione di copolimerizzazione.

Nel seguito, per i campioni preparati in questo lavoro, vengono riportati gli spettri H-NMR e C-NMR ottenuti presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell’Università di Padova, grazie alla collaborazione della Prof.ssa G. Licini e della Dr.ssa A. Mroczek.

#### 4.2.1 *Analisi dei copolimeri mediante H-NMR*

Si considera innanzitutto il campione XCN1A studiando sia il campione non purificato (“crudo”) in soluzione acquosa che quello purificato. La valutazione di entrambi gli spettri permette di fornire un dato sulla qualità della purificazione e di distinguere l’aldeide non reagita da quella legata all’acido acrilico. L’operazione di purificazione consiste nel dissolvere il polimero in uscita dal reattore con un po’ d’acqua, filtrarlo e trasferirlo in un imbuto separatore dove viene trattato per cinque volte con diclorometano per estrarre l’aldeide non reagita (l’efficienza di estrazione è monitorata attraverso la cromatografia su strato sottile TLC per individuare la presenza di monomero nel diclorometano). La fase acquosa è successivamente trasferita in un pallone e raffreddata a  $-78^\circ\text{C}$ , con una miscela di acqua e acetone, e rimossa mediante liofilizzazione per 24h. In figura 4.11 si osserva lo spettro H-NMR del campione non purificato eseguito in acqua deuterata ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Dal database degli spettri dei composti organici [ref] si possono assegnare i picchi mostrati in figura:

- Idrogeno del gruppo aldeidico a 9,5 ppm
- Idrogeni dell’anello aromatico nella zona attorno i 7,5 ppm
- Idrogeni del carbonile dell’acido acrilico nell’intervallo fra 6,5-6 ppm
- Idrogeni della catena polimerica del poli(acido acrilico) sotto i 5 ppm

Si osservano dunque, in questo campione, i picchi sottili relativi ai monomeri liberi dell'aldeide cinnamica e dell'acido acrilico e si notano, inoltre, i picchi con una base ampia attribuibili al polimero dell'acido acrilico.

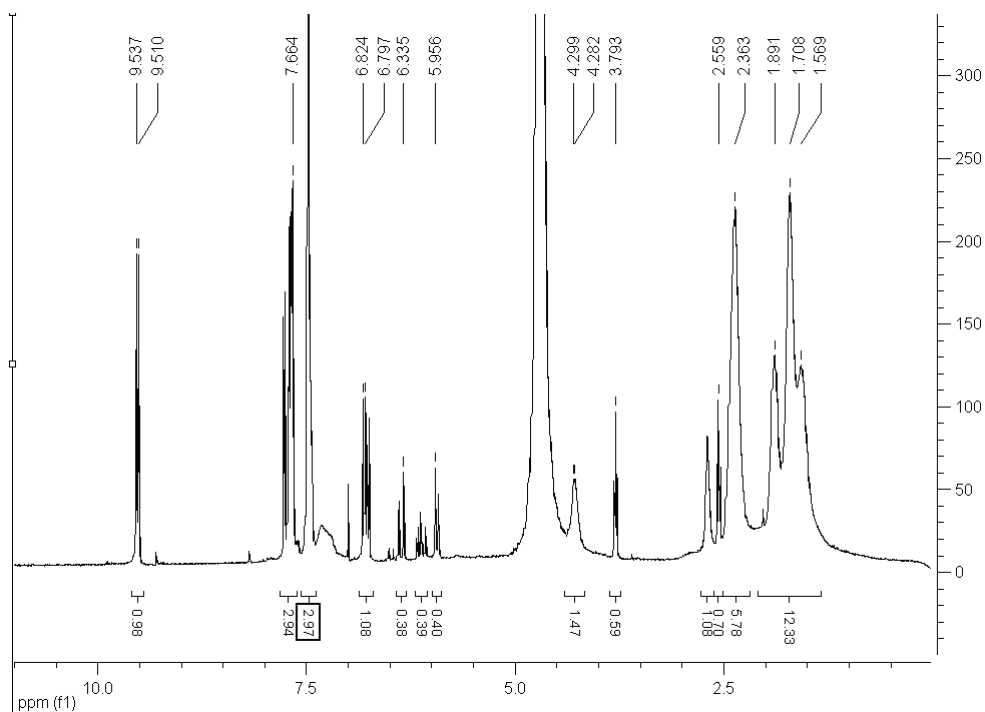


Figura 4.11. H-NMR di XCN1A crudo in D<sub>2</sub>O

Lo spettro di XCN1A purificato (figura 4.12) evidenzia, invece, il poli(acido acrilico) nella regione sotto i 5 ppm, un picco di bassa intensità dovuto all'idrogeno del gruppo aldeidico in corrispondenza dei 9,5 ppm e una banda allargata a 7,5 ppm generata dai protoni dell'anello aromatico.

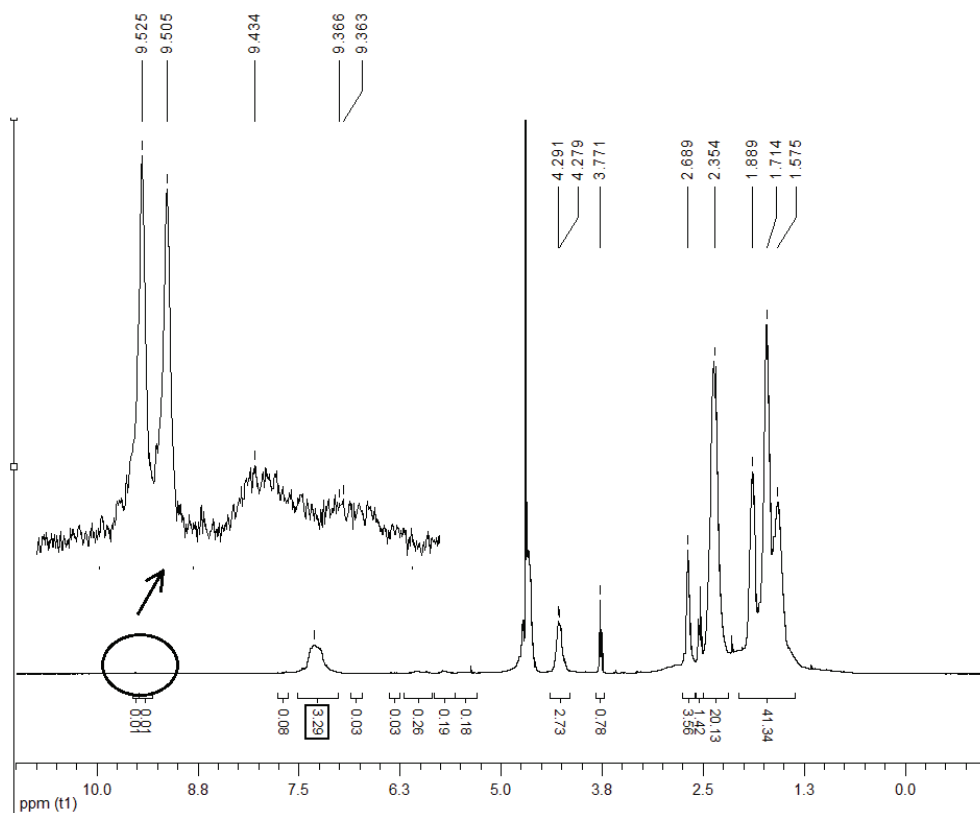


Figura 4.12. H-NMR XCN1A purificato in D<sub>2</sub>O

Si prendono ora in esame gli spettri H-NMR di XCN2B. La figura 4.13 mostra il campione non purificato nel quale si possono notare i picchi di risonanza legati ai monomeri e al poli(acido acrilico) che si vedono in XCN1A crudo.

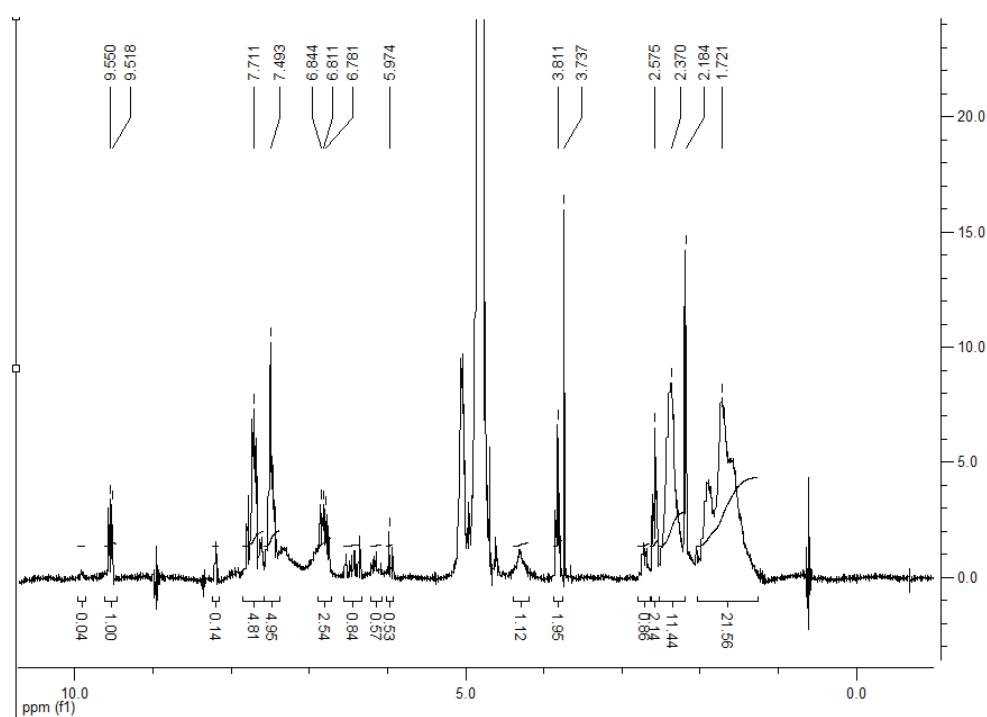
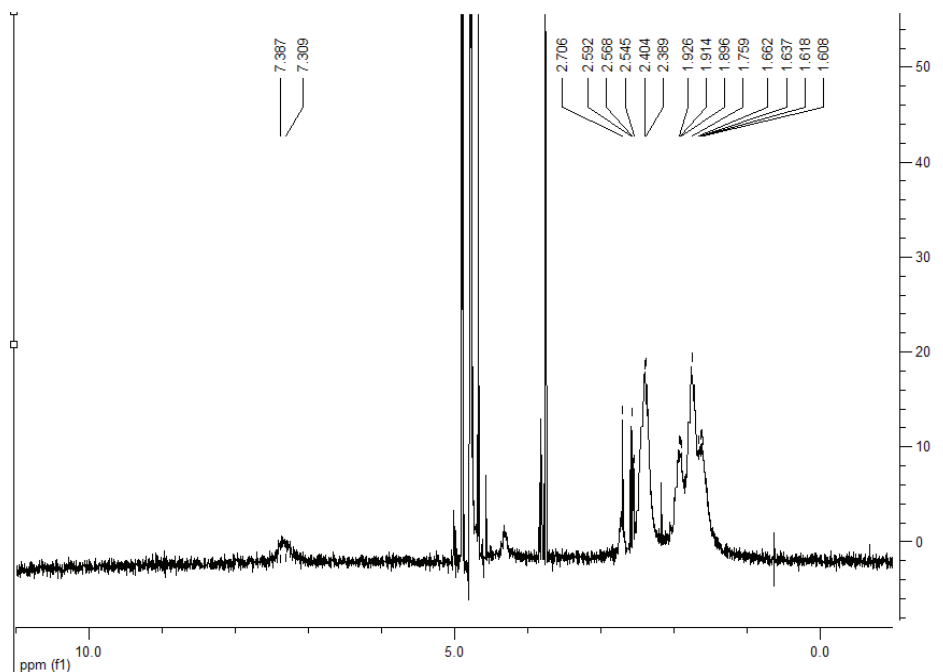


Figura 4.13. H-NMR di XCN2B crudo in D<sub>2</sub>O



Per quanto riguarda il campione purificato, invece, si può osservare, in figura 4.14, la risonanza dovuta al polimero dell'acido acrilico e un picco con base ampia a 7,5 ppm connesso ai segnali dei protoni del gruppo fenilico.



**Figura 4.14.** H-NMR di XCN2B purificato in D<sub>2</sub>O

Dalle analisi H-NMR si può pertanto affermare che:

- Le reazioni in entrambi i sistemi di polimerizzazione “a caldo” e “a freddo” portano alla formazione di polimero dell'acido acrilico e lo si desume dai segnali a base ampia dei protoni della catena alifatica nell'intervallo inferiore dello spettro sotto i 5 ppm.
- Nei campioni non purificati è ben visibile la presenza di aldeide e acido monomero, segno che la reazione non ha consumato interamente i due reagenti.
- Nel campione XCN1A purificato si nota un picco di intensità molto bassa relativo al protone del gruppo aldeidico (9,5 ppm) e uno più visibile e con base ampia attorno ai 7,5 ppm riconducibile al fenile. Si ricava pertanto che una piccola quantità di aldeide è entrata in catena.
- In riferimento a XCN2B si osserva il segnale relativo ai protoni dell'anello aromatico, ma non si riesce a distinguere quello legato al gruppo aldeidico a causa del minor tempo di acquisizione dello spettro. Si può ritenere però che, anche con la metodologia a caldo, una piccola frazione di aldeide si è legata al poli(acido acrilico).

In ultima analisi si può concludere che si è riusciti ad ottenere del copolimero, ma la quantità di aldeide presente in catena è molto esigua.

### 4.3 Analisi Termogravimetrica (TGA) e Spettroscopia FT-IR

Per valutare in maniera più semplice e veloce l'effettiva presenza di aldeide cinnamica nella catena polimerica, si è sviluppato un protocollo di analisi che prevede l'uso congiunto di TGA e spettroscopia infrarossa FT-IR. L'uso dell'analisi termogravimetrica permette di purificare il campione in maniera efficace eliminando anche eventuali molecole di aldeide e acqua che rimangono inglobate all'interno della matrice polimerica e che i lavaggi in diclorometano e la successiva liofilizzazione non riescono ad eliminare in maniera completa. Dal momento che l'aldeide cinnamica ha un punto di ebollizione molto elevato ( $248^{\circ}\text{C}$ ), l'analisi termogravimetrica in atmosfera di azoto risulta la più indicata per purificare il campione dal monomero libero, cercando di limitare al massimo potenziali degradazioni del polimero. Con il campione completamente purificato, nel quale si può assumere nullo il contenuto di aldeide libera, si esegue un'analisi FT-IR riconoscendo i picchi di assorbimento caratteristici dell'aldeide cinnamica cercando di verificare ulteriormente, la sua presenza nella catena del polimero.

L'analisi termogravimetrica ha come scopo la misura della variazione di peso di un campione quando sottoposto ad uno specifico programma di riscaldamento. Per l'analisi si impiega una termobilancia la cui schematizzazione è fornita in figura 4.15.

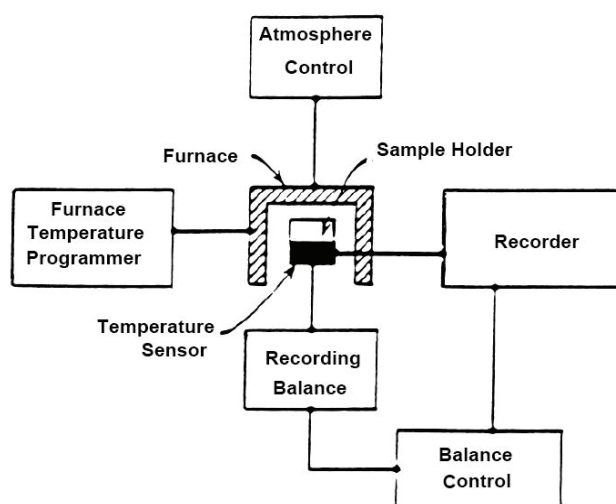


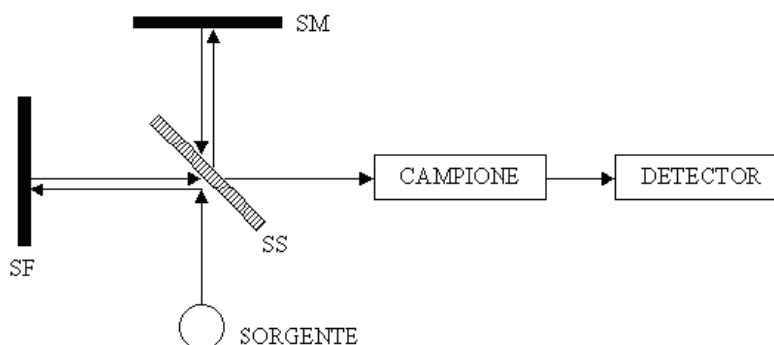
Figura 4.15. Schema di un apparato TGA

L'apparecchiatura è costituita da una bilancia di precisione allocata internamente ad una fornace ad atmosfera controllata; essa può essere ossidante se si opera con aria oppure inerte quando si lavora con azoto. Nel primo caso si parla di degradazione termo-ossidativa mentre nel secondo di degradazione termica. Il funzionamento consiste nel porre il campione sulla bilancia e riscaldarlo con la modalità programmata (dinamica o isoterma). La variazione in peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica che è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia sullo zero. La variazione di

corrente necessaria a tal scopo è proporzionale alla variazione di peso del campione; il registratore, quindi, fornisce direttamente l'andamento del peso in funzione della temperatura o del tempo. Lo strumento utilizzato per le analisi in questo studio è un SDT Q600 della TA Instruments.

La spettroscopia FT-IR è una tecnica analitica impiegata per l'identificazione di composti organici ed inorganici. Questa tecnica misura l'intervallo di lunghezze d'onda facenti parte della regione dello spettro infrarosso che viene assorbito dal materiale.

L'assorbimento della radiazione infrarossa produce nelle molecole dei moti vibrazionali caratteristici definiti come stretching (stiramento) e bending (piegamento). La principale applicazione della spettroscopia FT-IR riguarda l'analisi qualitativa di composti organici. Ogni composto organico, infatti, presenta uno spettro infrarosso caratteristico che dipende dalla corrispondente struttura molecolare. Lo spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR) sfrutta un dispositivo meccanico chiamato interferometro di Michelson. Questo è formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM) come si può notare in figura 4.15.



**Figura 4.16.** Schema di funzionamento di uno spettrofotometro FT-IR

La radiazione policromatica emessa dalla sorgente arriva allo specchio semitrasparente, dove viene divisa in due parti: una va allo specchio fisso e l'altra allo specchio mobile, che si muove avanti e indietro a velocità costante. Quando le due radiazioni riflesse si riuniscono avvengono fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva, poiché esse hanno cammini ottici diversi. Poiché la posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, varieranno nel tempo anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione. Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma, ma poiché esso è di difficile interpretazione si ricorre ad un operatore matematico, la trasformata di Fourier, che lo trasforma in spettro ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda. Successivamente si procede all'interpretazione dello spettro ottenuto, risalendo ai gruppi funzionali presenti nella molecola e alla sua possibile formula di struttura. Lo strumento utilizzato in questo studio è un Nicolet 5700 lavorando in un range fra i 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con velocità di scansione 0,47  $\text{cm/s}$  e un numero di scansioni pari a 128.

### 4.3.1 Confronto tra Poli(Acido Acrilico) e copolimero

In primo luogo si confrontano il Poli(Acido Acrilico) e XCN2B. Per verificare la presenza di aldeide cinnamica in catena si è adoperata la spettroscopia in trasformata di Fourier cercando di identificare i picchi relativi agli idrogeni del gruppo fenilico mentre il carbonile aldeidico risulta difficile da valutare visto che la sua banda di assorbimento è troppo vicina a quella dell'acido.

Si sono considerati quindi i seguenti assorbimenti [9]:

- Due picchi nell'intervallo  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$   $\nu(C-H)$  aromatico
- Picco a  $1495\text{ cm}^{-1}$   $\nu(C=C)$  aromatico

Le prove TGA sono state eseguite usando due differenti rampe di temperatura:

- Rampa di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $260^\circ\text{C}$ , isoterma di 10 minuti e una rampa finale fino a  $400^\circ\text{C}$  che nei grafici sarà denominata "RAMPA CUSTOM".
- Rampa di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $250^\circ\text{C}$  e isoterma di 20 minuti che sarà indicata con "ISOTERMA 250".

La seconda tipologia di test è stata eseguita per limitare eventuali fenomeni degradativi poiché la degradazione della catena polimerica può portare alla formazione di aromatici nel residuo finale, con il rischio pertanto di inficiare i risultati ottenuti. La figura 4.17. mostra le curve TGA dei due campioni ciascuno con entrambe le rampe di temperatura. Per XCN2B è presente anche una prova effettuata con isoterma a  $150^\circ\text{C}$ .

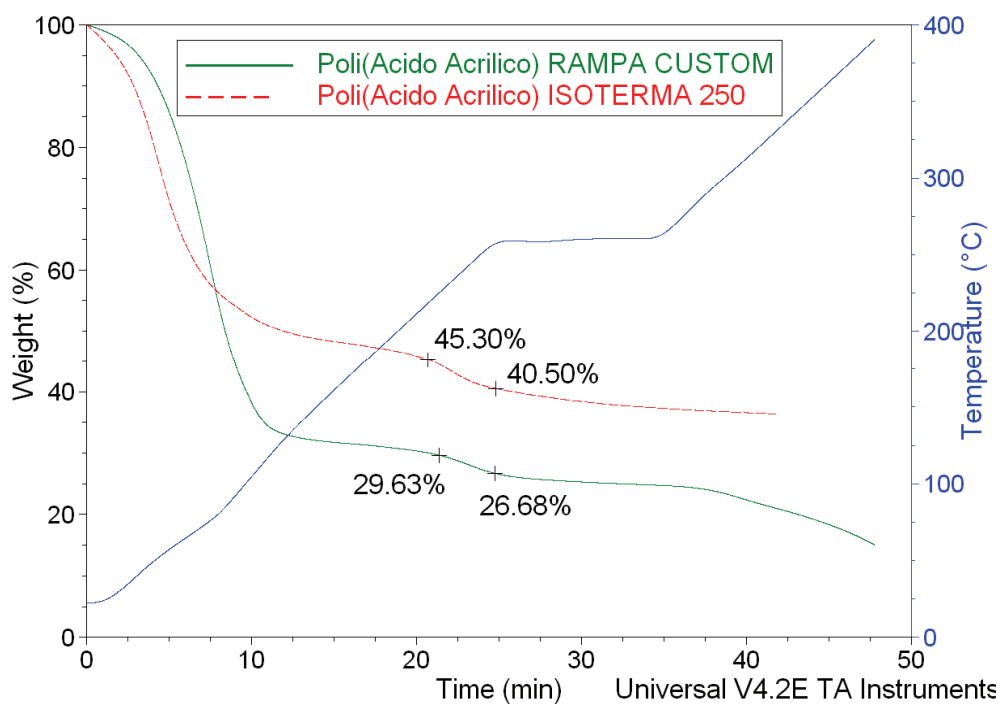
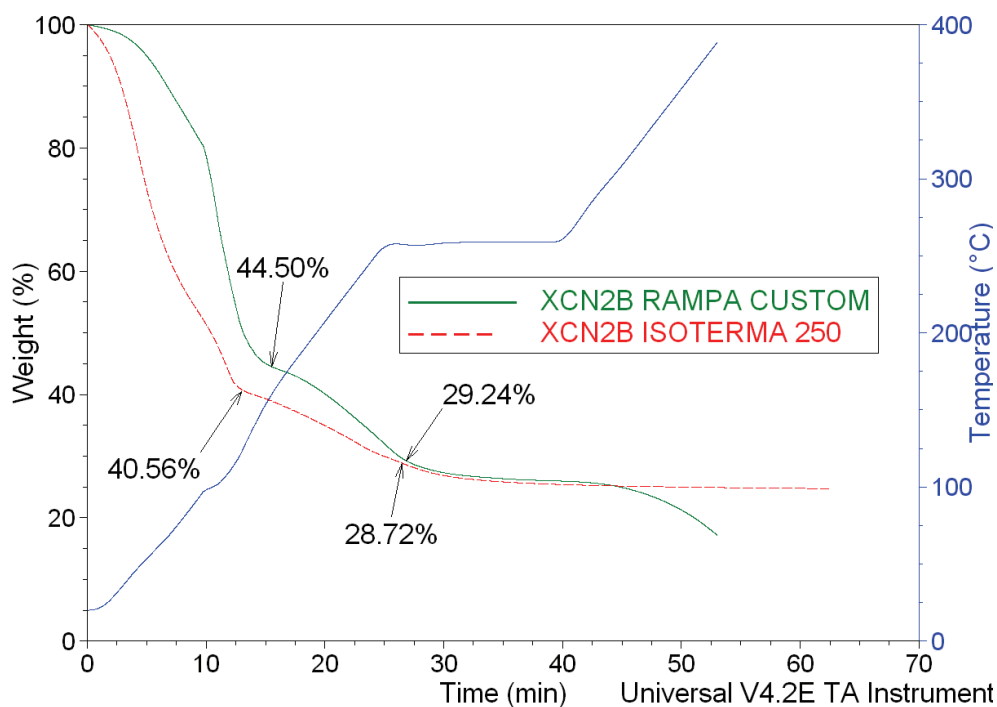
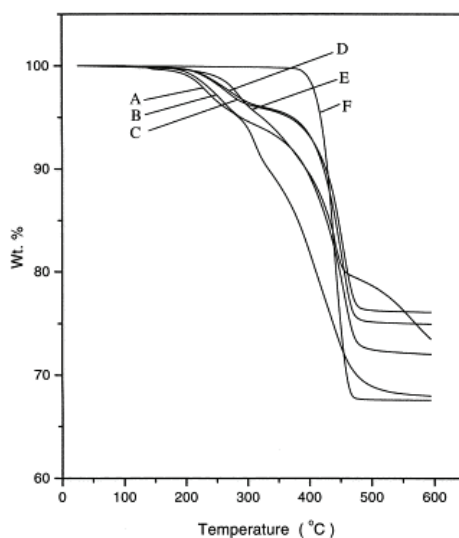


Figura 4.17. Curve TGA Poli(Acido Acrilico)



**Figura 4.18.** Curve TGA XCN2B

Nella figura 4.18 si osserva innanzitutto una perdita di peso iniziale causata dall'evaporazione dell'acqua presente in entrambi i campioni. Si nota poi una seconda variazione della pendenza in tutte e due le curve che a circa 250°C provoca una perdita di peso del 3-5%. Il risultato ottenuto è in accordo con l'analisi effettuata nell'articolo []. Nel grafico 4.19, infatti, si vede che la curva A, relativa al solo Poli(Acido Acrilico) (PAA), presenta alla temperatura di 250°C un'analogia perdita di peso del campione analizzato in laboratorio.



**Figura 4.19.** Termogramma di un blend PAA/PVP a diverse concentrazioni: (A) 0; (B) 40; (C) 60; (D) 78; (E) PAA/PVP complex (1/1); (F) 100 wt% PVP.

Per quanto riguarda invece il campione XCN2B (fig. 4.18), analizzando le curve TGA si possono fare dei calcoli, anche se molto approssimativi, per stimare quanta aldeide è effettivamente presente nel polimero e che quindi potrebbe essersi legata in catena.

Si consideri la curva TGA "ISOTERMA 250"; conoscendo la quantità di campione utilizzata per eseguire la prova, pari a 8,46 mg, si può affermare che:

- I grammi di campione senz'acqua sono pari a circa il 40% del campione totale come si può notare nella curva rossa della figura 4.18. Infatti, l'intervallo fra il 100% e il 40% è causato dall'evaporazione dell'acqua. Si ottiene che il peso del campione senz'acqua è di 3,42 mg:
 
$$8,46 \cdot 0,4 = 3,42 \text{ mg}$$
- Dalla ricetta si ricava che la quantità di acido acrilico è il 30% del totale mentre l'aldeide cinnamica è circa il 14%. Si può quindi dedurre che l'acido è il 66% della quantità secca di campione, per cui si possono ottenere le rispettive frazioni ponderali dei due monomeri presenti appunto nel residuo secco:

$$\text{acido acrilico (AA):} \quad 3,42 \cdot 0,66 = 2,26 \text{ mg}$$

$$\text{aldeide cinnamica (AC):} \quad 3,42 - 2,26 = 1,16 \text{ mg}$$

- Si considera ora l'intervallo di perdita di peso, che va da 40 al 29%, imputabile all'evaporazione dell'aldeide non reagita e in parte all'acido acrilico come descritto precedentemente analizzando la curva TGA del Poli(Acido Acrilico). In riferimento all'analisi di "Poli(Acido Acrilico) ISOTERMO 250" si osserva che a 250°C la perdita di peso è di circa il 3%. Da questi dati si può ora ricavare, in via teorica e molto approssimata, la quantità di aldeide evaporata e quella rimasta nel polimero.

$$\text{Quantità di campione nell'intervallo 40\%-29\%:} \quad 8,46 \cdot 0,11 = 0,93 \text{ mg}$$

$$\text{Quantità evaporata di AA:} \quad 2,26 \cdot 0,05 = 0,11 \text{ mg}$$

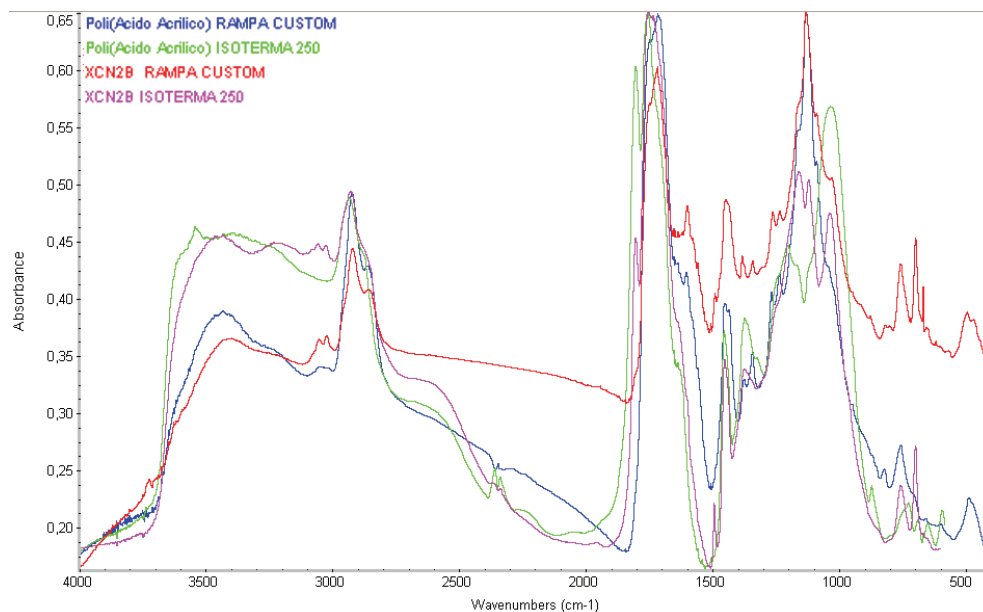
$$\text{Quantità evaporata di AC:} \quad 0,93 - 0,11 = 0,82 \text{ mg}$$

$$\text{Quantità AC presente nel polimero:} \quad 1,16 - 0,82 = 0,34 \text{ mg}$$

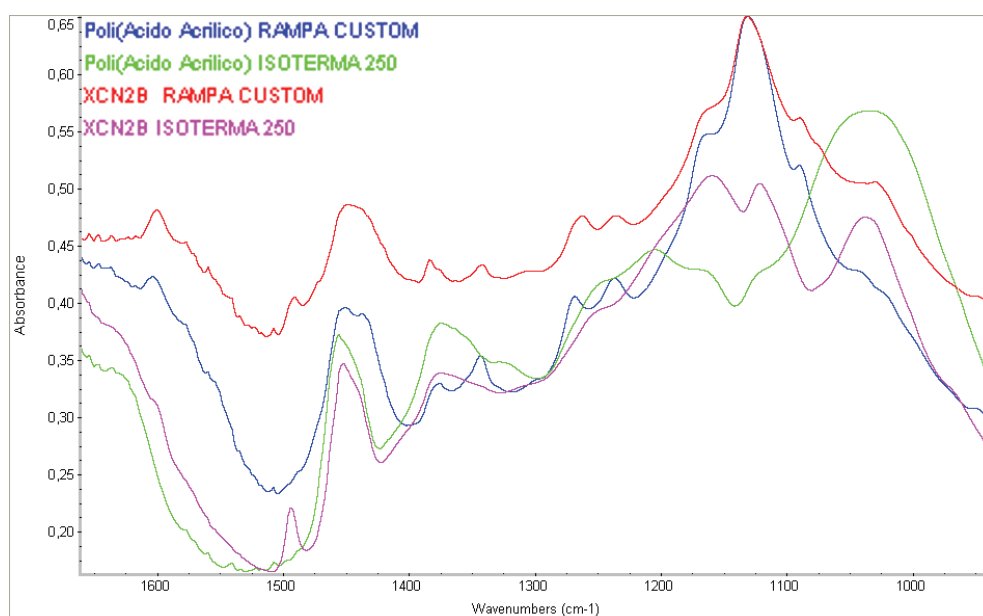
Si può concludere pertanto che rimangono, teoricamente, nel polimero

$$(0,34 \cdot 100)/8,46 = 4\% \text{ dell'aldeide totale di partenza.}$$

Successivamente si è realizzata una spettroscopia FT-IR adoperando le pastiglie di KBr dei residui raccolti. Le due immagini mostrano rispettivamente gli spettri per valutare i picchi attorno ai 3000  $\text{cm}^{-1}$  (figura 4.20) e l'assorbimento al numero d'onda 1495  $\text{cm}^{-1}$  (figura 4.21).



**Figura 4.20.** Spettri FT-IR di PAA e XCN2B dopo TGA con curve di temperatura "RAMPA CUSTOM" e "ISOTERMA 250"



**Figura 4.21.** Ingrandimento spettri FT-IR di PAA e XCN2B dopo TGA con curve di temperatura "RAMPA CUSTOM" e "ISOTERMA 250"

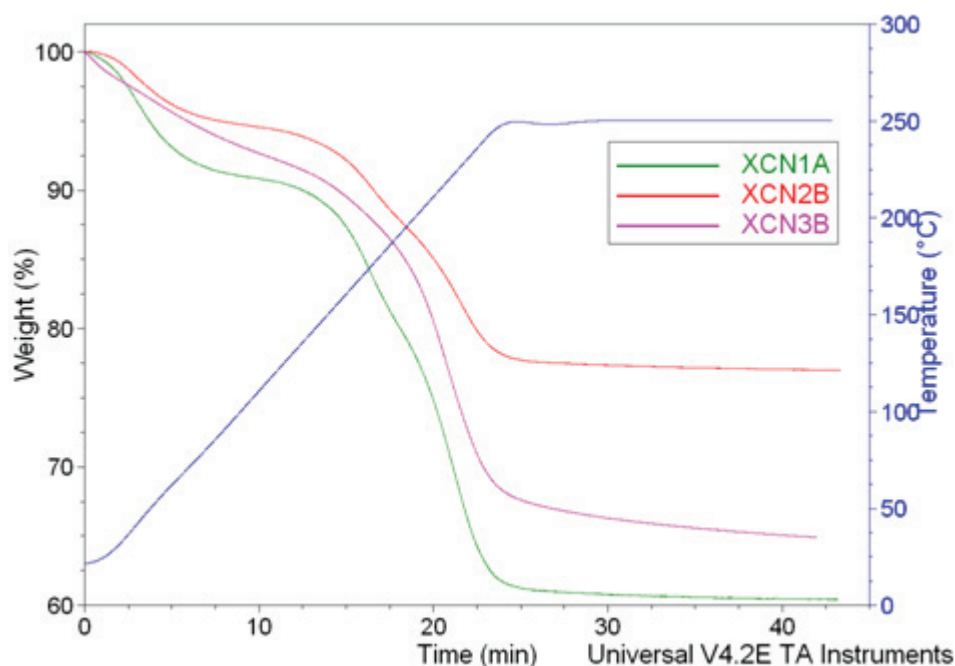
Nella figura 4.20 si notano i due piccoli picchi relativi agli idrogeni dell'anello aromatico attorno ai numeri d'onda pari a  $3000\text{ cm}^{-1}$  nei campioni XCN2B, mentre nel PAA Isotermo a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  non è presente nessun assorbimento. Anche in figura 4.21 si vede molto chiaramente il picco d'assorbimento a  $1495\text{ cm}^{-1}$  per XCN2B che al contrario non c'è nel PAA.

L'analisi dimostra che alla temperatura di 250 °C non c'è una degradazione del polimero tale da portare alla formazione di anelli aromatici. Di conseguenza, si può sostenere che dopo la purificazione per via termica, una piccola quantità di aldeide cinnamica, riconosciuta tramite assorbimenti degli idrogeni dei fenili, è legata in catena con l'acido acrilico per formare il copolimero. La bassa intensità dei picchi aldeidici concorda con il calcolo effettuato in precedenza per cui solo un'esigua quantità dell'aldeide iniziale è polimerizzata.

La caratterizzazione successiva riguarda i campioni dopo la purificazione condotta eseguendo un lavaggio in diclorometano per togliere l'aldeide monomero e una liofilizzazione per rimuovere l'umidità (queste operazioni di purificazione sono state condotte presso il dipartimento di scienze chimiche, grazie alla collaborazione della Prof.ssa G. Licini e della Dr.ssa A. Mroczek). I campioni sono stati anch'essi analizzati mediante TGA e FT-IR. Essi sono: XCN1A, XCN2B e XCN3B. Si desidera verificare la qualità della purificazione e capire se parte dell'aldeide cinnamica sia polimerizzata con l'acido anche campioni XCN1A e XCN3B.

Le seguenti prove TGA sono state condotte adoperando la rampa di temperatura che arriva fino a 250°C e isoterma a 250°C per venti minuti.

In figura 4.22, le curve TGA dei tre campioni evidenziano in primo luogo una iniziale perdita di peso dovuta sicuramente all'acqua. La seconda variazione di peso in corrispondenza a 250°C indica la presenza di aldeide libera. Si può affermare che il campione con il residuo più elevato e dunque maggiormente purificato sia XCN2B.



**Figura 4.22.** Curve TGA con rampa "ISOTERMA 250" dei campioni purificati XCN1A, XCN2B e XCN3B



Per confermare i risultati ottenuti con l'analisi termogravimetrica si valutano i campioni purificati confrontandoli mediante spettroscopia FT-IR. In figura 4.23. e 4.24 si esaminano gli spettri prima del trattamento termico. Dalle immagini si possono ricavare le seguenti informazioni: innanzitutto si nota, in tutte le analisi, un assorbimento marcato nel range  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  ovvero nella zona dei picchi legati al gruppo ossidrilico. Si può quindi sostenere che sia presente ancora dell'acqua. In secondo luogo, si rilevano i segnali del gruppo fenilico a  $1495\text{ cm}^{-1}$ . Non si può tuttavia dire se appartengano all'aldeide cinnamica libera oppure quella della catena polimerica.

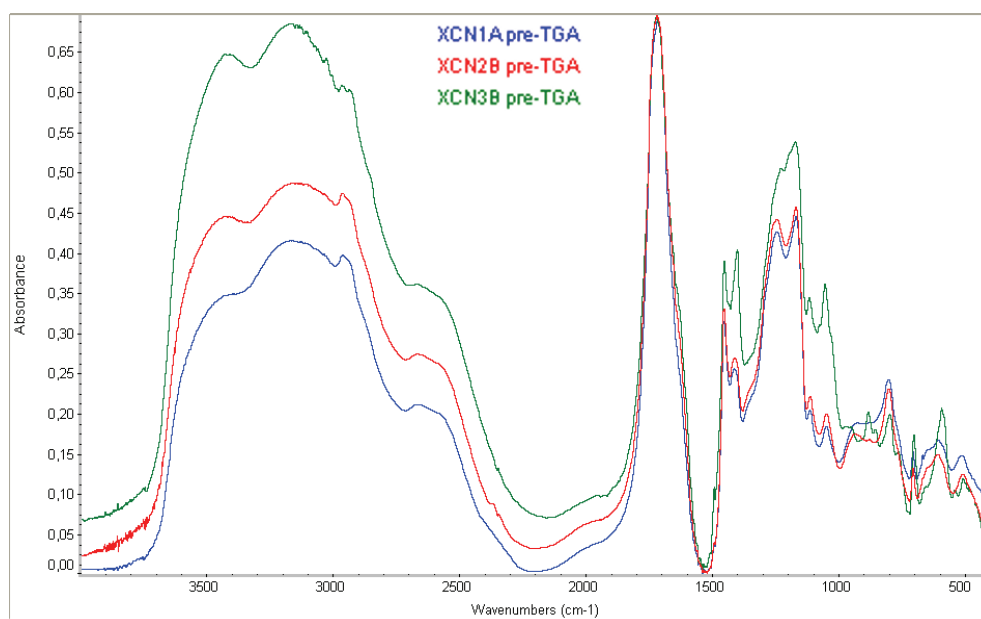


Figura 4.23. Spettri FT-IR dei campioni purificati XCN1A, XCN2B e XCN3B prima dell'analisi TGA

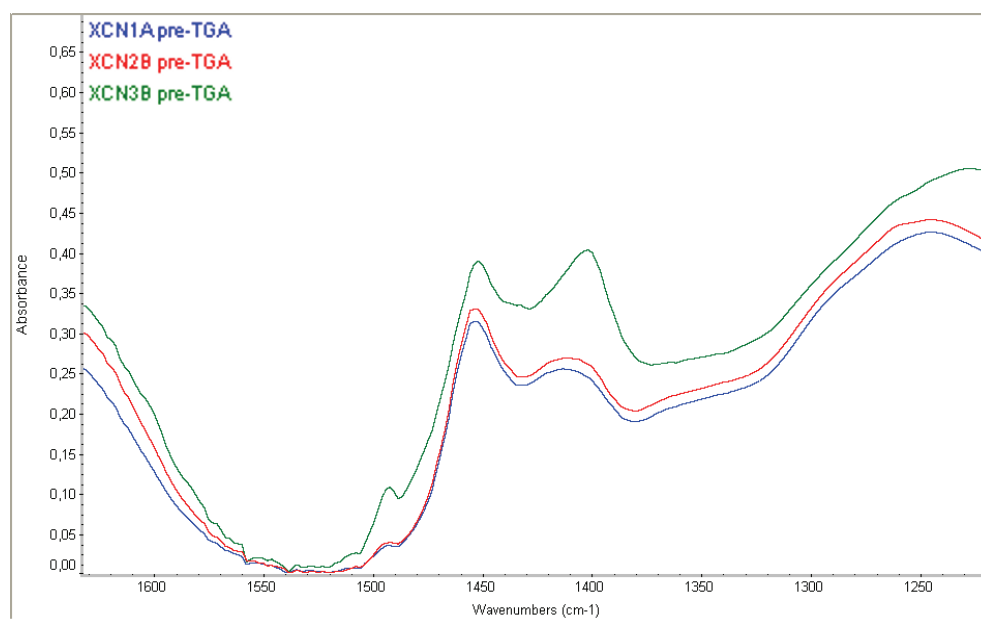
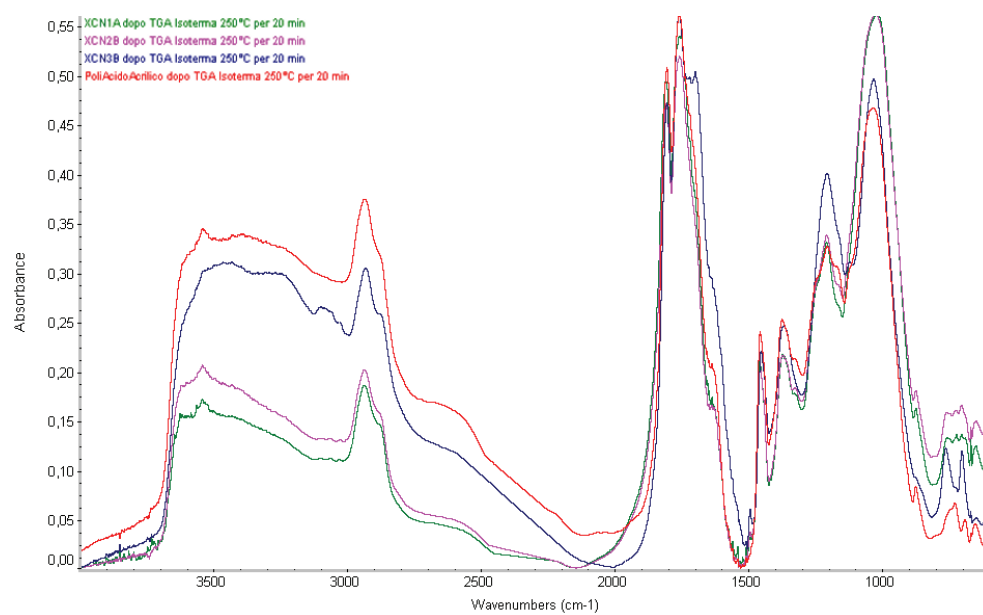
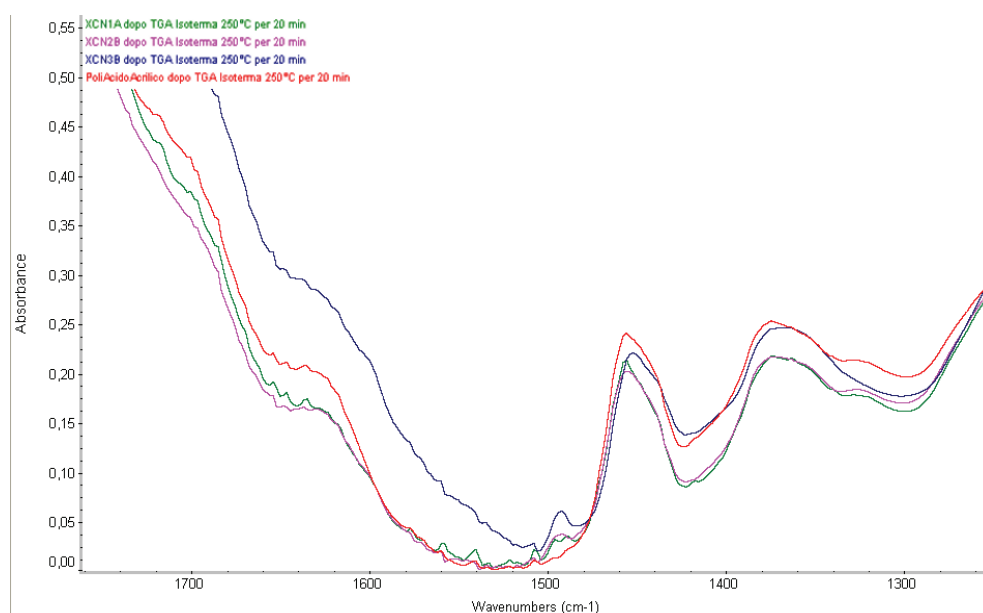


Figura 4.24. Ingrandimento spettri FT-IR dei campioni purificati XCN1A, XCN2B e XCN3B prima dell'analisi TGA

Nelle figure 4.25 e 4.26 si confrontano i campioni purificati assieme al poli(acido acrilico) dopo la TGA. Nella regione dei  $3000\text{ cm}^{-1}$  si riscontrano delle leggere assorbanze nei campioni XCN1A e XCN2B, mentre si può vedere un picco molto più marcato per quanto riguarda il campione XCN3B. In riferimento al segnale a  $1495\text{ cm}^{-1}$  si vede che esso è ancora presente anche dopo il trattamento termico in tutte e tre i campioni.



**Figura 4.25.** Spettri FT-IR dei campioni purificati XCN1A, XCN2B e XCN3B dopo l'analisi TGA



**Figura 4.26.** Ingrandimento spettri FT-IR dei campioni purificati XCN1A, XCN2B e XCN3B dopo l'analisi TGA

Si può pertanto concludere che l'analisi degli spettri IR ribadisce le considerazioni precedentemente riscontrate con le prove TGA. Infatti anche qui si è osservata presenza di acqua e aldeide libera nel polimero. Dai segnali nelle spettroscopie dopo TGA si è verificato inoltre che anche nei campioni XCN1A e XCN3B è probabile la formazione del copolimero.



# Capitolo 5

## Applicazione del copolimero nella concia

La concia mediante l'uso del copolimero sintetizzato si effettua su pelle in trippa, ovvero totalmente da conciare. L'operazione prevede una fase di decalcinazione e una di pickel prima dell'applicazione del polimero. Il capitolo presenta all'inizio in una breve descrizione delle macchine adoperate, prosegue riportando le prove di applicazione e i risultati delle temperature di contrazione.

### 5.1 Apparecchiature

I reattori che consentono la concia della pelle sono i bottali, macchinari di forma cilindrica costruiti oggi essenzialmente in acciaio o in polipropilene. La rotazione movimentata le pelli che vengono così schiacciate, sfregate e piegate rendendo più veloce l'assorbimento dei composti chimici. Il cilindro, collocato orizzontalmente, è supportato da un albero cavo, posto su cuscinetti a sfera che consentono la rotazione. Per produrre una maggiore movimentazione delle pelli all'interno del bottale sono disposti pioli di lunghezza variabile con punta arrotondata per evitare possibili danni. In campo industriale, le dimensioni sono molto variabili con lunghezze che vanno da 1,5 m a 4,5 m e diametri da 2,0 a 4,2 m.

In sede di sperimentazione le apparecchiature sono notevolmente ridotte. Si adoperano bottalini di acciaio inossidabile con una profondità di circa 0,5 m e un diametro di 1,0 m.

Il parametro di maggiore interesse per la verifica del grado di concia è la temperatura di contrazione. Esso è un indice della stabilità idrotermica della pelle conciata, in quanto rappresenta la massima temperatura a cui può essere sottoposta la pelle prima di degradare. Infatti, i legami trasversali delle fibre di collagene, in prossimità della temperatura limite, tendono a indebolirsi sino a generare una vera e propria contrazione delle fibre, alterando completamente la struttura delle proteine costituenti la pelle. La sua misura avviene con uno strumento (Figura 5.1) costituita dalle seguenti parti:

- Un bicchiere di vetro della capacità di 500 cc, avente un diametro interno di 70 mm, posto sul piatto di un agitatore magnetico.

- Un tubo di ottone, del diametro interno di 4 mm, chiuso sul fondo, provvisto di un anello che lo mantiene nella giusta posizione e di un'astina del diametro di 2 mm che serve a sostenere il provino, passando attraverso il suo foro inferiore. L'astina è situata a 30 mm dal fondo del bicchiere.
- Il provino, di lunghezza 50 mm e larghezza 3 mm, è fissato in un'estremità ad un gancio e dall'altra all'astina. I fori sono distanziati 5 mm dai lati corti e sono disposti lungo una linea parallela ed equidistanti dai lati lunghi.
- Un quadrante con diametro 45 mm, graduato lungo il bordo, con divisioni distanti l'una dall'altra 1 mm.
- Un indice leggero, equilibrato in tutte le sue posizioni e rigidamente connesso ad una puleggia che ha diametro 10 mm.
- Un gancio in filo di rame la cui estremità inferiore attraversa il provino nel foro superiore e l'altra è collegata ad un filo che passa sulla puleggia e sostiene un peso interno al tubo. La puleggia e il quadrante sono rigidamente collegati al tubo in modo tale che ogni variazione di lunghezza del provino determini una rotazione dell'indice. La puleggia ruota con poco attrito ed il peso supera di tre grammi il peso del gancio per fare in modo che il provino sia sottoposto ad una tensione di 3 grammi.
- Un termometro, diviso in centigradi, sostenuto da un coperchio. E' disposto in modo tale che il bulbo sia prossimo, in linea d'aria al centro del provino. Il gancio è libero di muoversi attraverso un foro nel coperchio.



**Figura 5.1.** Strumento per la misurazione della temperatura di contrazione

Il sistema è inoltre dotato di una resistenza elettrica di 80-100 watt posizionata al di sotto del bicchiere in maniera tale che incrementi la temperatura dell'acqua in esso contenuta di 1-2°C in circa due minuti. L'analisi si basa sul principio che, scaldando lentamente l'acqua in cui è immerso il provino, esso, ad una determinata temperatura, subisce una contrazione immediata. La temperatura alla quale il provino si contrae di un valore tale da far muovere l'indice di una mezza divisione rispetto alla posizione iniziale è considerata quella di gelatinizzazione del provino.

## 5.2 Prove di Concia

Per le applicazioni iniziali, si utilizzano i copolimeri non purificati su pelle in trippa, ovvero come si presenta subito dopo le lavorazioni di riviera. Nelle tabelle si riporta il procedimento e i reagenti riferendosi, per la quantità, alla percentuale rispetto al peso della pelle. In tabella 5.1 si mostra la concia effettuata con XCN1A, XCN2B e XCN3B.

**Tabella 5.1.** Operazioni di concia polimerica con XCN1A, XCN2B e XCN3B

<b>Operazione</b>	<b>Reagenti</b>	<b>Peso [%]</b>	<b>Tempo [min]</b>
LAVAGGIO	Acqua 25° C	200	10
LAVAGGIO	Acqua 25° C	200	10
DECALCINAZIONE	Acqua 28° C	200	
	Decalcinante	0.5	
	Sgrassante	0.3	20
	Acqua 35° C	100	
	Decalcinante	1	
	Sgrassante	0.3	120
MACERAZIONE	Enzima	0.03	30
CONCIA	Acqua 35° C	50	
	Copolimero	6	360

La prova si realizza, innanzitutto, lavando la pelle due volte per dieci minuti ciascuno, con acqua a temperatura pari a 25°C. Poi, si effettua la decalcinazione in due fasi: la prima della durata di venti minuti con acqua a 28°C, un agente decalcinante a base di acidi organici e inorganici tamponati e un agente sgrassante a base di tensioattivi non ionici e solventi polari per una durata di 20 minuti; lo stadio successivo tratta la pelle con la stessa soluzione per 120 minuti, ma con metà quantità d'acqua ad una temperatura superiore pari a 35°C.

In seguito, si esegue l'operazione di macerazione con un enzima proteolitico per 30 minuti che prepara alla concia finale vera e propria mediante i copolimeri. Ogni prova

utilizza una quantità di polimero pari al 6% in peso della massa di pelle in trippa da conciare.

Al termine della fase di concia si sono eseguite le seguenti operazioni:

- Si posiziona sopra il cavalletto un pezzo di pelle conciato con XCN1A, un pezzo conciato con XCN2B e un pezzo conciato con XCN3B.
- Si aggiunge nel bottale carbonato di sodio per aumentare il pH da 5,5 fino 9,5. Si lascia girare per 4 ore e si posizionano altri tre pezzi di pelle sopra il cavalletto.
- Si effettua la misura della  $T_g$  dopo sette giorni.

La tabella 5.2 restituisce i valori della temperatura di contrazione ( $T_g$ ) delle pelli conciate con i tre diversi polimeri.

**Tabella 5.2.** Temperature di contrazione a diversi valori di pH relative alla concia con XCN1A, XCN2B e XCN3B

COPOLIMERO	pH	$T_g$ [° C]
XCN1A	5.5	55
XCN1A	9.5	55
XCN2B	5.5	60
XCN2B	9.5	60
XCN3B	5.5	60
XCN3B	9.5	60

I risultati provano che la pelle trattata con XCN2B e XCN3B raggiunge una temperatura di lavorazione di 60°C mentre con XCN1A il valore della temperatura di gelatinizzazione è inferiore di 5°C. In riferimento ai differenti valori di pH non si riscontra nessuna variazione.

Si è cercato di confrontare anche una concia con solo Poli (acido acrilico) e il copolimero XCN2A. Il procedimento è analogo a quello precedentemente esposto e viene descritto in tabella 5.3. Si vogliono inoltre confrontare le temperature di gelatinizzazione di campioni conciatati con differenti concentrazioni di copolimero, rispettivamente 6 e 12% del peso della pelle iniziale.



**Tabella 5.3.** Operazione concia con Poli(acido acrilico) e XCN2A

<b>Operazione</b>	<b>Reagenti</b>	<b>Peso [%]</b>	<b>Tempo [min]</b>
LAVAGGIO	Acqua 25° C	200	10
LAVAGGIO	Acqua 25° C	200	10
DECALCINAZIONE	Acqua 28° C	200	
	Decalcinante	0.5	
	Sgrassante	0.3	20
	Acqua 35° C	100	
	Decalcinante	1	
	Sgrassante	0.3	120
MACERAZIONE	Enzima	0.03	30
PICKEL	Acqua	50	
	Sodio Formiato	2	
	Sodio Cloruro	8	15
	Acido Formico	0,4	30
	Acido Solforico	0,8	105
	Acido Solforico	0,4	15
	Acido Solforico	0,3	notte
CONCIA	Acqua 35° C	50	
	Copolimero	6-12	360
	Poli(acido acrilico)	6	360

I dati ottenuti dalla lavorazione sono contenuti in tabella 5.4. Il pH delle prove è 4,5.

**Tabella 5.4.** Temperature di contrazione relative alla concia con XCN2A e Poli(acido acrilico)

<b>POLIMERO</b>	<b>T<sub>g</sub> [° C]</b>
XCN2A 6%	60
XCN2A 12%	60
PAA 6%	60

Si può osservare che non vi è alcuna differenza fra la concia con il poli(acido acrilico) e il copolimero XCN2A. Probabilmente, dal momento che la quantità di gruppi aldeidici è molto esigua all'interno della catena, la probabilità che essi reagiscano con i gruppi amminici degli amminoacidi lisina e arginina è bassa. Si spiega pertanto il fatto che i due polimeri raggiungano il medesimo risultato.

Si deve concludere dunque che con i copolimeri sintetizzati si raggiunge lo stesso risultato del Poli(acido acrilico) ovvero una temperatura di contrazione di 60°C. Essa, purtroppo, non è ancora sufficiente per riuscire a resistere alle lavorazioni successive.



# Conclusioni

Lo studio svolto in questa tesi ha esaminato la possibilità di sviluppare un prodotto ecocompatibile in grado di conciare la pelle in sostituzione del cromo. L'agente conciante è un copolimero realizzato mediante sintesi fra acido acrilico e aldeide cinnamica attraverso una copolimerizzazione radicalica in soluzione acquosa. In accordo con la letteratura e la pratica industriale, che riportano molti esempi riguardanti la reazione di acido acrilico per via radicalica in soluzione acquosa, si sono ottenuti facilmente polimeri di acido acrilico, mentre le prove di polimerizzazione dell'aldeide cinnamica hanno permesso di riscontrare la sua difficoltà a reagire: infatti, i cromatogrammi relativi alle sintesi dell'omopolimero aldeidico, anche eseguite con diversi metodi di polimerizzazione (soluzione, sospensione e massa) e utilizzando diversi parametri operativi, non hanno evidenziato la presenza di catene polimeriche.

Per quanto riguarda la sintesi di copolimeri acido acrilico e aldeide cinnamica, sono stati preparati vari copolimeri a diverso contenuto teorico di aldeide cinnamica. Per escludere che l'aldeide si ossidasse durante la reazione, ottenendo pertanto un prodotto manchevole del sito reattivo necessario alla concia, sono state eseguite diverse prove in ambiente fortemente ossidante, anche per confronto con un aldeide satura, che hanno permesso di concludere che il doppio legame e l'anello aromatico disattivano il carbonile aldeidico che quindi difficilmente si ossida.

I copolimeri prodotti sono stati in seguito completamente caratterizzati. La caratterizzazione con GPC ha rilevato la formazione di copolimero con pesi molecolari pari a 20000-30000 dalton. Si è quindi cercato di esaminare se il polimero formato fosse costituito da macromolecole di solo acido acrilico oppure se parte dell'aldeide cinnamica fosse riuscita a legarsi nella catena di acido. La spettroscopia NMR dei campioni purificati mediante lavaggi in diclorometano e successiva liofilizzazione documenta che una piccola quantità di aldeide è riuscita a legarsi nel polimero. Per avere un'ulteriore conferma si è studiato il prodotto con un'analisi congiunta termogravimetrica (TGA)-spettroscopia FT-IR. In primo luogo, visto l'alto punto di ebollizione dell'aldeide cinnamica, si è pensato di purificare i campioni in atmosfera di azoto per non degradare il polimero a temperature di 250°C. Si è poi passati all'analisi con FT-IR del campione, verificando la presenza dell'aldeide mediante assorbimenti degli idrogeni del fenile. I risultati hanno evidenziato questi picchi anche dopo la purificazione constatando quindi la presenza dell'aldeide cinnamica legata in catena.

Infine, le prove di concia con il copolimero non purificato hanno mostrato che, innanzitutto, la temperatura di contrazione arriva fino a 60°C; in secondo luogo il confronto con il solo poli(acido acrilico) restituisce la medesima temperatura di gelatinizzazione pari sempre a

60°C. Probabilmente questi risultati si possono spiegare a causa della bassa presenza di gruppi aldeidici in catena e delle condizioni di concia ancora non ottimali per questo prodotto.

Il prodotto, attualmente, non è in grado di ottenere una pelle in grado resistere alle lavorazioni successive alla concia e pertanto necessita di uno studio aggiuntivo in grado di ottimizzare la sintesi per favorire la reazione fra i monomeri e aumentare quindi l'effetto conciante.

# Riferimenti Bibliografici

1. G. Manzo (1998). Chimica e tecnologia del cuoio. Media Service Edizioni, Milano.
2. M. Berto (2008). Ciclo di lavorazione della pelle dal grezzo al conciato. Editrice Millenium, Vicenza.
3. P. C. Painter and M. M. Coleman (2009). Essentials of Polymer Science and Engeeneering. Destech Publications, Pennsylvania.
4. D. Lin-Vien, N.B Colthup, W.C. Fateley and J.G. Grasselli (1991). The Handbook of Infrared and Raman Charachteristic Frequencies of Organic Molecules. Accademic Press, New York.
5. H. R. Kricheldorf, O. Nuyken and G. Swift (2005). Handbook of Polymer Synthesis (4<sup>th</sup> ed). Marcel Dekker, New York, pp. 291-296.
6. K. Matyjaszewski and Thomas P. Davis (2003). Handbook of Radical Polymerization. Wiley-Interscience, New York.
7. L. A. Vorsina and Yu. L M~khailov (1996). Russian Chemical Bulletin, **45**, n° 3.
8. B. S. Bal, W. E. Childers Jr. and H. W. Pinnic (1981). Tetrahedron, **37**, Issue 11, pp 2091-2096.
9. O. Sirichote, K. Hansongnern, Y. Yaochuang and C. Jantaraprim (1996) J.Sci.Soc.Thailand, **22**, pp. 333-342.
10. S. L. Jenkins, M. J. Almond and P. Hollins (2005). Phys . Chem. Chem. Phys. , **7**, 19 pp. 1966-1970.
11. S. Bassaid, M. Chaib, A. Bouguelia and Trari (2008). Reactive & Functional Polymers, **68**, 483–491.

## Siti web

- 1.1 [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
- 1.2 <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/ochemlabtech.html>



# Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il Prof. Ing. Michele Modesti dell'opportunità concessa per la realizzazione di questo lavoro e la Dr.ssa Ing. Alessandra Lorenzetti per la collaborazione, l'attenzione e i consigli forniti durante lo svolgimento delle prove e la stesura della tesi.

Questa tesi è un contributo ad un progetto di ricerca sviluppato dalla ditta Corichem s.r.l.. Intendo pertanto ringraziare l'azienda Corichem s.r.l. e in particolare il Dr. Giancarlo Lovato e la Dr.ssa Vanessa Marcuzzo per la realizzazione delle sintesi, le informazioni e lo scambio di opinioni sempre costruttivo.

Il lavoro è stato completato anche grazie al contributo fornito dalla Prof.ssa Giulia Licini e dalla Dr.ssa Agnieszka Mroczek del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova per le analisi NMR dei campioni.